

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

03500.017822



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
KEIJI KOMOTO ET AL.)	
	:	Group Art Unit: NYA
Application No.: 10/764,531)	
	:	
Filed: January 27, 2004)	
	:	
For: NON-MAGNETIC TONER)	March 8, 2004

9 5

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following priority application:

Application No.

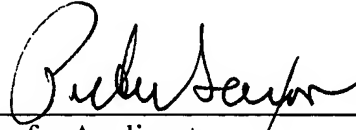
Date Filed

2003-203040

July 29, 2003

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. _____

24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 400339v1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

AN: 10/764,351

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月29日

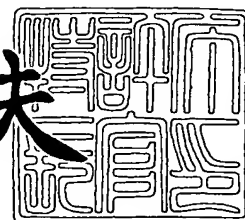
出願番号
Application Number: 特願2003-203040
[ST. 10/C]: [JP 2003-203040]

出願人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2004年 1月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 256161

【提出日】 平成15年 7月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 15/08

【発明の名称】 トナー

【請求項の数】 21

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

 【氏名】 河本 恵司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

 【氏名】 御厨 裕司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

 【氏名】 森木 裕二

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

 【氏名】 勝田 恭史

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

 【氏名】 中山 憲一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 登坂 恵美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 鎗木 武志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 橋本 康弘

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

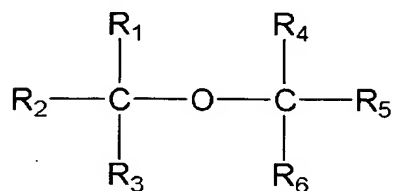
【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

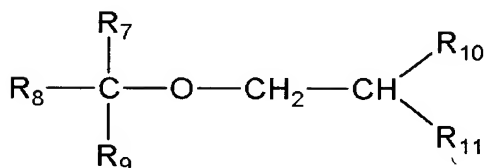
【請求項 1】 結着樹脂、着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであって、下記構造式で示される化合物を少なくとも一種以上含有し、前記化合物の含有量が5～1000ppmであることを特徴とするトナー。

【化1】



(R₁~R₆は、炭素数1~6までのアルキル基であり、互いに同じであっても、異なっても良い。)

【化2】



(R₇～R₁₁は、炭素数1～6までのアルキル基であり、互いに同じであっても、異なっても良い。)

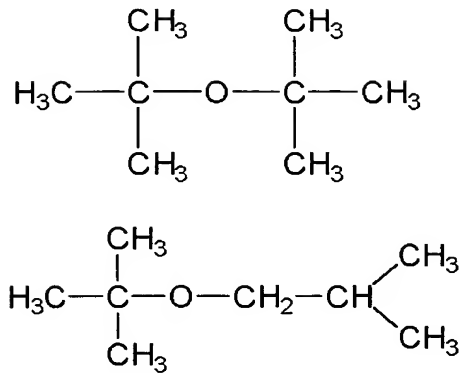
【請求項2】 前記化合物を10～800ppm含有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記化合物を10～500ppm含有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項 4】 前記化合物の R₁～R₁₁が、炭素数 1～4 までのアルキル基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 前記化合物が下記構造式で示されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【化 3】



【請求項 6】 該トナーの平均円形度が 0.940～0.995 であり、かつ重量平均粒径（D4）が 3～10 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 該トナーの平均円形度が 0.960～0.995 であり、かつ重量平均粒径（D4）が 4～8 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 該トナーのモード円形度が 0.99 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 該トナーが、硫黄原子を有する樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する炭素元素の原子個数%（A）に対する硫黄元素の原子個数%（E）の比（E/A）が 0.0003～0.0050 であることを特徴とする請求項 9 に記載のトナー。

【請求項 11】 該無機微粉体が平均一次粒径 4～80 nm であり、含有量が 0.1～4 質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】 該無機微粉体が、少なくともシリカ、酸化チタン、アルミナ、またはそれらの複酸化物の中から選ばれる一種であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 13】 該無機微粉体が少なくともシリコンオイルで疎水化処理

されていることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 14】 該無機微粉体が少なくともシラン化合物及びシリコンオイルで疎水化処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 15】 該無機微粉体の遊離率が 0.05～10.00%であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 16】 該無機微粉体の遊離率が 0.10～5.00%であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 17】 該無機微粉体の遊離率が 0.10～3.00%であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】 該トナーが非磁性であることを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】 該トナー粒子が水中にて製造されることを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 20】 該トナーが負帯電性を示すことを特徴とする請求項 1 乃至 19 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 21】 該トナーの、水／メタノール疎水化度測定において、疎水化度の降下開始点のメタノール濃度（ C_S ）と疎水化度の降下終了点のメタノール濃度（ C_E ）が下記関係式を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 20 のいずれかに記載のトナー。

$$3 \leq \{ (C_E) - (C_S) \} \leq 15$$

- ・ C_S : 透過率が低下し始めるときのメタノール質量%
- ・ C_E : 透過率の低下が終了するときのメタノール質量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などを利用した記録方法に用いるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体（以下、感光体ともいう）上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0 0 0 3】

電氣的潜像をトナーにより可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ現像法、トナー担持体が感光体と非接触でトナーをトナー担持体から感光体へ飛翔させる非接触一成分現像法、トナー担持体を感光体に圧接させ電界によってトナーを転移させる接触一成分現像法、磁性トナーを用いたジャンピング法も用いられている。

【0 0 0 4】

近年、プリンター装置などの電子写真装置は、技術の方向としてより高解像度即ち、従来 3 0 0、6 0 0 d p i であったものが 1 2 0 0、2 4 0 0 d p i となってきた。従って現像方式にもより高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であり、前述と同様に高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0 0 0 5】

さらに、電子写真の分野において、カラー化が急速に進んでいる。カラー画像は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの 4 色のトナーを適宜重ねて現像することにより形成されるため、各色トナーには単色のときよりも高い現像特性が求められる。即ち、静電潜像に対して、忠実に現像され、飛び散ることなく転写材に確実に転写され、定着されるトナーが求められている。

【0 0 0 6】

そのため、トナーの帯電量および帯電量分布（以下、これらを帯電性とする）

を均一に制御することが重要となってきた。

【0 0 0 7】

トナーの帯電性には、後述する荷電制御剤の作用と外添剤の付着状態とが主として関与しており、そのうちの一つである外添剤の付着状態を遊離外添剤量として規定する技術が知られている（例えば、特許文献 1、特許文献 2）。

【0 0 0 8】

これらの技術では、外添工程の製造条件や外添剤の粒子径・表面状態により、遊離量を制御している。

【0 0 0 9】

一方、特定の外添剤の付着状態とトナー粒子に使用されている特定の荷電制御剤とが、画像品質に関係していることを論じている文献もある（例えば、特許文献 3）。

【0 0 1 0】

しかし、特定の化合物が、トナー粒子上における外添剤の付着状態を均一かつ確実にするために寄与し、結果、トナーの帯電性を向上させるということについては、議論されていない。さらには、特定の化合物が、帯電性を均一にする機能も兼ね備えていたり、補助的な荷電制御性を示したり、また他の荷電制御剤との相互作用することによって、帯電性を向上させるということに関しても議論されていない。

【0 0 1 1】

また、トナーの帯電性を制御するために通常使用される荷電制御剤は、中心金属にリガンド成分が配位した錯体構造をとる化合物と、帯電サイトとなる極性官能基を含有する高分子化合物の 2 つのタイプに大別される。錯体構造をとる化合物は結晶性を有するために結着樹脂との相溶性が悪く、均一に分散するためにはトナーの製造方法に制約を受けることがある。それに対して、高分子化合物タイプは樹脂との相溶性が得られやすく均一に分散しやすいため、使用する上での制限が少ない。

【0 0 1 2】

高分子化合物タイプの荷電制御剤としては、特定の構造を有する重合性単量体

を含有する樹脂が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0013】

一方、電子写真プロセスにおいて現像工程で感光体上に形成されたトナー像は転写工程で記録材に転写されるが、感光体上に残った画像部の転写残トナー及び非画像部のカブリトナーはクリーニング工程でクリーニングされ、廃トナー容器にトナーは蓄えられる。このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーの少ないシステムが望まれており、転写効率が高くカブリの少ないトナーが求められている。

【0014】

前述の転写効率は、トナーの帯電量、帯電量分布およびトナーの円形度（あるいは球形度）等が関与している。

【0015】

トナーの帯電量が、適正範囲であり、かつその分布が狭ければ、転写効率が高くなる。

【0016】

また、トナーの円形度が低いと、トナーがドラムと接触する面積が大きくなったり、凹凸が大きくなりエッジ部へ電荷集中が起こりその部分に対応して生じる鏡像力が増大したりするため、ドラムからの離型性が低下してしまう。すなわち、転写効率を向上させるためには、トナーの円形度を高くする必要がある。

【0017】

トナーの円形度を高くするには、トナーの製造方法によってその達成方法が異なる。トナーの製造方法としては、粉碎法と重合法とに大別される。粉碎法は結着樹脂、着色剤等を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置により粉碎し、分級機により分級して、所望の粒径を有するトナーとして製造されるものである。粉碎法によって得られるトナーは、その製造方法に起因してトナー表面は粉碎によって生じる破断面であるために凹凸が存在する。そのため、粉碎しただけで

は円形度を十分に高くすることが出来ず、後処理工程として機械的衝撃や熱処理するなどの表面改質処理で球形化する必要が生じる。また、重合法は、結着樹脂成分となる乳化重合した樹脂粒子を含有する水系媒体中にて樹脂粒子と着色剤や離型剤等を所望の粒径に会合凝集させる会合凝集トナーと、結着樹脂成分となる重合性単量体中に着色剤、離型剤、重合開始剤などを分散溶解した重合性単量体組成物を水系媒体中にてせん断力により所望の粒径の液滴とした後に懸濁重合する懸濁重合トナーの2種の製法がある。会合凝集トナーも、その製造方法に起因して表面に凹凸が存在するため、後処理工程として凝集後のトナーを加熱する、あるいは新たに重合性単量体組成物を添加してシード重合をするなどの後工程による表面改質処理を必要とする。懸濁重合トナーは、液滴中を重合するためにその形状は他の製法に比べて真球状に近いものとなり凹凸も少ないため後処理工程を要することなく円形度の高いトナーを得ることが出来る（例えば、特許文献5参照）。

【0018】

即ち、高分子化合物タイプの荷電制御剤を使用して懸濁重合により製造することにより、均一帯電かつ転写効率が高いトナーを得ることが可能となる（例えば、特許文献6参照）。

【0019】

また、特定の構造の重合開始剤がトナー中の残留モノマー量に影響する技術は開示されているが、特定の構造の重合開始剤が特定のエーテル化合物を生成させ、その存在量により画質が向上することについては開示されていない（例えば、特許文献7参照）。

【0020】

以上のように、トナー粒子の形状制御、荷電制御剤の材料設計を図ることにより、トナーの帯電性は向上する。また、外添剤の種類やその表面処理、外添剤と荷電制御剤の相互作用の制御によって遊離外添剤量を減らし、それらによるトナーが関与する部材（特に、現像工程や転写工程に関与する部材）への汚染を低減することも可能である。しかし、これらの技術を単純に組み合わせることだけでは、両者を同時に満足することは出来ない。即ち、従来技術においては、トナー

としての帯電性が十分に優れていないか、或いは外添剤による部材汚染への配慮がなされておらず、総合的に帯電性を向上させる上で、改良の余地が残されている。

【 0 0 2 1 】**【特許文献 1】**

特開平 1 1 - 2 5 8 8 4 7 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 0 2 2 1 1 8 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 0 5 5 4 8 0 号公報

【特許文献 4】

特開昭 6 3 - 1 8 4 7 6 2 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 3 4 3 7 8 8 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 0 - 0 5 6 5 1 8 号公報

【特許文献 7】

特開 2 0 0 2 - 2 5 1 0 3 7 号公報

【 0 0 2 2 】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決したトナーを提供することにある。

【 0 0 2 3 】

すなわち本発明の目的は、トナー粒子に対する外添剤の付着状態を良好なものとすることで、周辺部材における外添剤付着に起因する汚染を抑制すると共に、環境に対する帯電の安定性に優れており、長期に亘り品質の高い画像を与えることができるトナーを提供することにある。

【 0 0 2 4 】**【課題を解決するための手段】**

【 0 0 2 5 】

【 0 0 2 6 】

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{R}_5 \\ | \quad | \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_6 \\ \text{R}_4 \end{array}$$

【 0 0 2 7 】

$$\begin{array}{c} \text{R}_7 \\ | \\ \text{R}_8 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \qquad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_9 \qquad \text{R}_{10} \quad \text{R}_{11} \end{array}$$

【0 0 2 8】

出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 1 2 8 9

ル化合物の存在は、トナーの負電荷を安定化させる。一方、非共有電子対が正電荷と相互作用するため、該エーテル化合物は正電荷に対してもある程度の安定化効果を示すと考えられる。

【0034】

また、該エーテル化合物は三級炭素を有しており、バルキーな構造である。三級炭素を中心とする官能基は立体障害として機能するため、トナーは電荷放出の主要因となる水の影響を受けにくくなり、その結果、電荷のリークが抑制される。しかし、酸素原子に結合している炭素が回転運動することにより、立体障害となりうる官能基も動くことができ、帯電のリークに関与する水分子が小さな分子であるため、完全な立体障害とはならない。その結果、適度な立体障害としての機能を果たすと考えられる。さらに、エーテル結合は水分子との間に配位結合を形成することが知られているが、該エーテル化合物の親水性と疎水性のバランスが適度なために、配位している水分子がトナーのチャージアップを抑制する上で適量存在し、その結果、該化合物全体で見た場合には、受け取った電荷をある程度保持し、緩やかな速度で徐々に放出する機能があり、電荷のバッファー的な役割とチャージアップ抑制の両方の機能を果たしているものと考えられる。

【0035】

また、通常、トナー粒子に外添剤が混合されているが、その際に、トナー粒子に混合される一種以上の外添剤としてトナー粒子の帯電性と同極性のものが使用されることが多い。この外添工程では高速回転に伴い、トナー粒子間、トナー粒子-外添剤間、トナー粒子-外添装置の器壁間、外添剤-外添装置の器壁間での摺擦により、各粒子の帯電が生じる。その際にも、以上述べてきたような該エーテル化合物の機能が作用して過剰電荷がリークし、トナー粒子が適度な電荷を有するようになるため、トナー粒子と外添剤間の静電反発力が低減され、外添剤のトナー粒子への付着がより均一に近い状態になるものと考えている。さらに、その作用はトナー粒子と外添剤の帯電極性が同極性である際に効率的に発現される。なぜなら、トナー粒子と外添剤の帯電極性が別極性の場合にはお互いに静電付着しやすいためにその効果は発現されにくいものと考えている。外添剤とトナー粒子との帯電極性が同極性であるということは、鉄粉キャリアと混合したときの

帯電極性によって定義される。

【0036】

上記式において $R_1 \sim R_{11}$ のいずれかが水素原子である場合には、立体障害としての効果が全くなり、逆に炭素数が7以上のアルキル基である場合には、疎水性と親水性のバランスが著しく変化すること、結着樹脂との相溶性が低くなることにより、本発明の効果が得られなくなる。

【0037】

$R_1 \sim R_{11}$ の炭素数としては1～4が好ましい。

【0038】

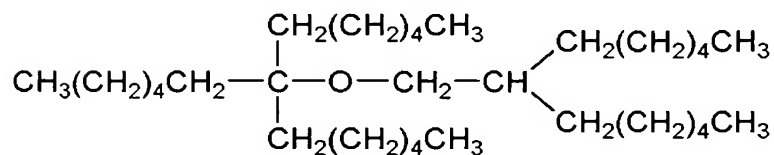
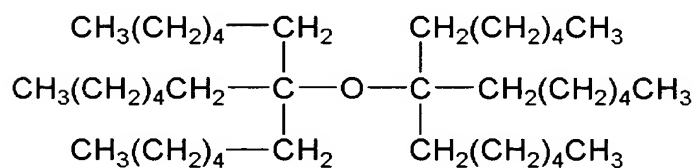
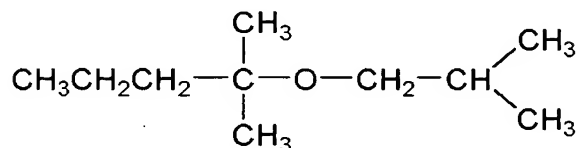
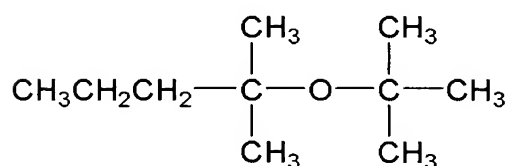
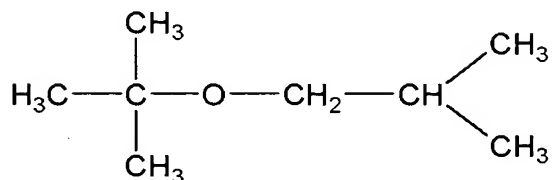
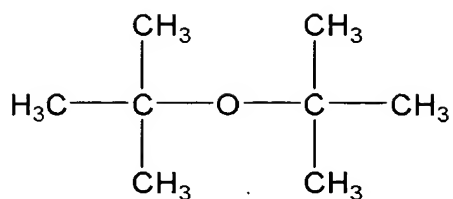
該化合物は、前述のような効果を十分に発現するためには、5～1000 ppmの範囲でトナーに含有されている必要がある。該化合物のトナー中の含有量が5 ppmよりも少ないと前述の効果を得られなくなり、1000 ppmを超えると帯電量分布が広がる傾向にある。また、10～800 ppmがより好適であり、10～500 ppmがさらに好適である。

【0039】

該エーテル化合物の構造の一例として、以下のような構造が挙げられる。

【0040】

【化 8】

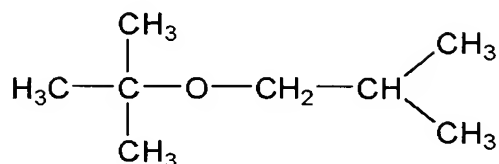
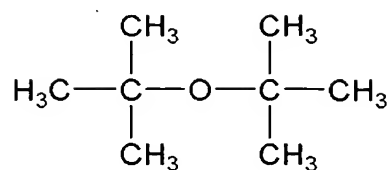


【0041】

これらの中でも、下記構造式で示される化合物が本発明の効果を得る上で好ましい。

【0042】

【化9】



【0043】

該エーテル化合物は、1種以上含有されていればよく、別の構造の該エーテル化合物が含まれていても良い。その際の含有量は、含有されているエーテル化合物量の総和とする。

【0044】

該化合物の定量は、例えばFID検出器、マススペクトルなど検出器として具備するガスクロマトグラフィー、あるいはUVスペクトル、示差屈折率計を具備する液体クロマトグラフィーにて行うことが可能である。

【0045】

本実施例では、トナー中に含まれる該エーテル化合物量をマルチプルヘッドスペース抽出方法により測定し、評価した。

【0046】

＜装置及び器具＞

ヘッドスペースサンプラーは、株式会社パーキンエルマージャパン製、HS40XL、GC/MSはサーモクエスト株式会社製、TRACE GC, TRACE MSを用いて行った。

【0047】

また、マルチプルヘッドスペース抽出方法によるピーク面積の計算は、下記近似式を用いて行うものとする。

$$\sum A_n = A_1^2 / (A_1 - A_2)$$

($\sum A_n$: 総ピーク面積、 A_n : 抽出n回目のピーク面積)

【 0 0 4 8 】

サンプルバイアルは、ガスクロマトグラフィーに接続され、マルチプルヘッドスペース抽出方法を使用して分析された。

【 0 0 4 9 】

(1) ヘッドスペースサンプラー条件

- ・ サンプル量：5 0 m g
- ・ バイアル：2 2 m l
- ・ サンプル温度：1 2 0 ℃
- ・ ニードル温度：1 5 0 ℃
- ・ トランスファーライン温度：1 8 0 ℃
- ・ 保持時間：6 0 m i n
- ・ 加圧時間：0 . 2 5 m i n
- ・ 注入時間：0 . 0 8 m i n

【 0 0 5 0 】

(2) G C 条件

- ・ カラム：H P 5 - M S (0 . 2 5 m m , 6 0 m)
- ・ カラム温度：4 0 ℃ (3 m i n) , 7 0 ℃ (2 . 0 ℃ / m i n) , 1 5 0 ℃ (5 . 0 ℃ / m i n) , 3 0 0 ℃ (1 0 . 0 ℃ / m i n)
- ・ スプリット比 5 0 : 1

【 0 0 5 1 】

(3) 器具

密閉容器として、株式会社パーキンエルマージャパン製、ヘッドスペース分析用ガラス製バイアル (2 2 m l) を使用した。

【 0 0 5 2 】

(4) 方法

1) 標準試料の作製

まず、該エーテル化合物定量用の標準サンプルとして、エーテル化合物濃度が 1 0 0 0 p p m のメタノール溶液を調製し、この液の 5 μ l を、1 0 μ l 容積のマイクロシリンジを用いて、2 2 m l のガラス製バイアルに入れ、高温分析用セ

プタムによりすばやく密栓した。

【 0 0 5 3 】

2) トナー試料の作製

トナー 5 0 m g を 2 2 m l のガラス製バイアルに入れ、高温分析用セプタムにより密栓しサンプルとした。

【 0 0 5 4 】

(5) 解析

まず、該エーテル化合物の標準サンプルを定量的マルチプルヘッドスペース抽出方法を使用して測定し、エーテル化合物 0 . 0 0 5 μ l 当りの総ピーク面積を求めた（なお、G C の感度は日間変動があるため、エーテル化合物 0 . 0 0 5 μ l 当りのピーク面積は測定毎に調べておく必要がある）。

【 0 0 5 5 】

次に、トナーの定量的マルチプルヘッドスペース抽出方法より求めた総ピーク面積と、エーテル化合物標準サンプルの総ピーク面積から比例計算により測定サンプル中のエーテル化合物体積を求め、算出された値にエーテル化合物の比重を乗じて重量換算を行い、トナー中のエーテル化合物濃度を計算した。

【 0 0 5 6 】

以下、本発明のトナーの好ましい態様である、平均円形度について説明する。

【 0 0 5 7 】

本発明のトナーは、平均円形度が 0 . 9 4 0 ~ 0 . 9 9 5 であることが好ましい。平均円形度が 0 . 9 4 0 以上のトナーは転写性に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためである。従って、このようなトナーを用いれば転写効率が高く、トナー消費量の低減に寄与する。

【 0 0 5 8 】

さらに、平均円形度が 0 . 9 4 0 以上のトナー粒子は表面のエッジ部が少ないため、一つの粒子内での電荷の局在化が起こりにくいため、帯電量分布も狭くなる傾向にあり、潜像に対して忠実に現像される。また、0 . 9 6 0 以上が好ましい。しかし、平均円形度が高い場合でも主として存在する粒子の円形度が低いと

効果が不十分な場合もあるため、上記の効果を得るためには、特に、後に説明するモード円形度が0.99以上であることが好ましい。

【0059】

一方、平均円形度が0.995を超えるトナーから構成されるトナー円形度が非常に高いために、本発明の効果であるクリーニング不良を抑制する効果が得られにくい。

【0060】

本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、3 μ m以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円径度(a_i)を下式(1)によりそれぞれもとめ、さらに下式(2)で示すように測定された全粒子の円形度の総和を、全粒子数(m)で除した値を平均円形度(a)と定義する。

【0061】

【数1】

$$\text{円形度}(a_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \quad (1)$$

【0062】

【数2】

$$\text{平均円形度}(a) = \sum_{i=1}^m a_i / m \quad (2)$$

【0063】

また、モード円形度とは、円形度を0.40から1.00まで0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

【0064】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度およびモード円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40～1.00を61分割したクラスに分け

、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及びモード円形度の算出を行う算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出式で算出される平均円形度及びモード円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出式を用いても良い。

【0065】

測定手段としては以下の通りである。界面活性剤を約0.1mg溶解している水10mlに現像剤5mgを分散させて分散液を調製し、超音波(20kHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/ μ lとして前記装置により測定を行い、3 μ m以上の円相当径の粒子群の平均円形度及びモード円形度を求める。

【0066】

本発明における平均円形度とは、現像剤の凹凸の度合いの指標であり、現像剤が完全な球形の場合1.000を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

【0067】

なお、本測定において3 μ m以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は、3 μ m未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、その影響によりトナー粒子群についての円形度が正確に見積もれないからである。

【0068】

次に、トナーの粒径について説明する。

【0069】

本発明のトナーは、更に高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するためには、本発明のトナーの重量平均粒径は3～10 μ mであることが好ましい。このトナーの重量平均粒径は、4～8 μ mであることがさらに好ましい。重量平均粒径が3 μ m未満のトナーにおいては、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、接触帯電工程での感光体の削れやトナー融着の抑制が

難しくなる。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性及び攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となることからカブリや転写性が悪化傾向となり、削れや融着以外にも画像の不均一ムラの原因となりやすいため、本発明で使用するトナーには好ましくない。また、トナーの重量平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。さらなる高解像度を得るためには、 $8\ \mu\text{m}$ 以下のトナーを用いることが好ましい。

【0070】

本発明のトナーの効果を効率的に発現させるためには、上記の如き平均円形度を有し、その上で、重量平均粒径 (D_4) が $3\sim 10\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。さらには、トナーのモード円形度が 0.99 以上であれば、円形度が揃った粒子が多くなるために帯電性が良好なものとなるため特に好ましい。

【0071】

本発明のトナーの重量平均粒径及び数平均粒径はコールターカウンター T A - I I 型あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製) 等種々の方法で測定可能である。具体的には、下記のように測定できる。コールターマルチサイザー (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及び P C 9 8 0 1 パーソナルコンピューター (N E C 製) を接続する。電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて $1\% \text{NaCl}$ 水溶液を調製したものを用いることができ、たとえば、I S O T O N R - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定手順は以下の通りである。

【0072】

前記電解水溶液を $100\sim 150\text{ml}$ 加え、更に測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーにより $100\ \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2\ \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。これより重量平均粒径 (D_4) 及び個数平均粒径 (D_1) を求める。

【0073】

本発明に係わるトナーは、粉碎法によって製造することも可能であるが、この

粉碎法で得られるトナー粒子は一般に不定形のものであり、本発明に係わるトナーの好ましい要件である平均円形度が0.940~0.995（好ましくはモード円形度が0.99以上）という物性を得るためには機械的・熱的あるいは何らかの処理を行うことが必要となる。

【0074】

そこで、上述の諸問題を解決するため、本発明においては、トナー粒子を重合法により製造することが好ましい。重合によるトナーの製造法としては、直接重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化会合重合法、シード重合法等が挙げられるが、これらの中では、粒径と粒子形状のバランスのとりやすさという点で、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し、そして重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この懸濁重合法でトナーを製造する場合には、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が0.940~0.995、特にモード円形度が0.99以上という物性要件を満たすトナーが得られやすく、さらにこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

【0075】

さらに、懸濁重合して得られた微粒子に再度、重合性単量体と重合開始剤を添加して表面層を設けるコア・シェル構造を有するトナーも必要に応じて設計することが可能である。

【0076】

本発明では、該エーテル化合物の効果を高めるために荷電制御剤を併用することも好ましい態様である。その中でも、硫黄原子を有する樹脂とは相互作用のバランスがよく、より好ましい態様である。

【0077】

本発明における「硫黄原子を有する樹脂」とは、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算分子量において1000以上の範囲に

ピークトップを有し、かつ前記の範囲に溶出される成分中に硫黄元素が含有されているものを示す。本発明における硫黄原子を有する樹脂がトナー中にて帯電性を発現する上で、硫黄元素の価数や結合状態が関与しており、後述する X 線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する結合エネルギー 166～172 eV にピークトップを有する硫黄元素であることが好ましい。その中でも、4 価または 6 価が好ましく、6 価がより好ましい。また、結合状態は、スルホン酸、スルホン酸塩、硫酸エステル、硫酸エステル塩などが好ましく、スルホン酸、スルホン酸塩、硫酸エステル、硫酸エステル塩がより好ましい。

【0078】

本発明のトナーにおいて、硫黄原子を有する樹脂を含有させる場合、その効果を最大限に発現するために、トナーの帯電に最も関与する表面に存在させることが有利である。

【0079】

本発明のトナーにおいては、後述の X 線光電子分光分析によりトナー粒子表面に存在する硫黄原子量の好適な範囲を規定することが可能である。具体的には、X 線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する炭素元素の含有量（A：原子個数％）とトナー表面に存在する硫黄元素の含有量（E：原子個数％）との比（ E/A ）が 0.0003～0.0050 の範囲であることが好ましい。この比は、結着樹脂中に含まれる硫黄原子量、用いられる硫黄原子を有する重合体量により好適な範囲に制御することが可能である。0.0003 未満では十分な帯電量を得られない傾向が強まり、0.0050 を超えると帯電量の湿度変化に対する安定性が得られにくくなる。

【0080】

トナー粒子表面に存在する炭素元素の含有量（A）に対する硫黄元素の含有量（E）の比（ E/A ）は、以下のように、E S C A（X 線光電子分光分析）により表面組成分析を行うことにより測定できる。

【0081】

本発明では、E S C A の装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：P H I 社製 1600S 型 X 線光電子分光装置

測定条件：X線源 Mg K α (400W)

分光領域 800 $\mu\text{m}\phi$

【0082】

表面原子濃度の算出に際して、硫黄原子に関しては、結合エネルギー166～172 eV、炭素原子に関しては、結合エネルギー280～290 eVに存在するピークトップの強度を用いた。

【0083】

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度を算出した。

【0084】

本測定はトナーを超音波洗浄し、トナー粒子表面に付着している外添剤をデカンテーション、ろ過、遠心分離などの方法により除去した後、乾燥し測定することが好ましい。

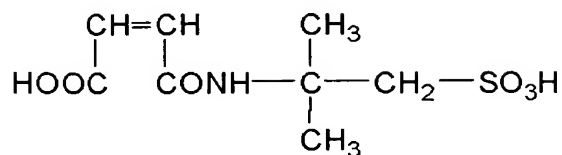
【0085】

本発明に係る硫黄原子を有する樹脂を製造するための含硫黄単量体としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸等或いは、下記構造を有するマレイン酸アミド誘導体、マレイン酸アミド誘導体、スチレン誘導体がある。

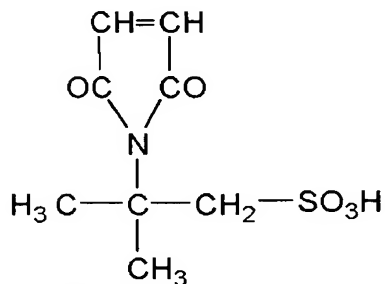
【0086】

【化10】

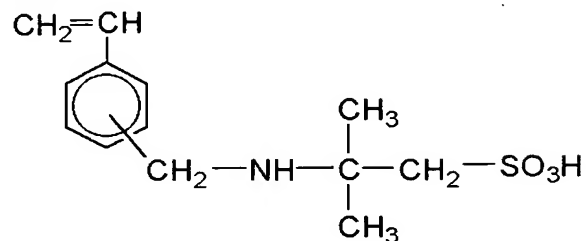
マレイン酸アミド誘導体



マレイミド誘導体



スチレン誘導体



(結合部位は、オルト位或いはパラ位である。)

【0087】

本発明に係る硫黄原子を有する樹脂は、上記単量体の単重合体であっても構わないが、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。上記単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体があり、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。

【0088】

本発明のトナーに好適な帯電性を得る上では、上記単量体のうちスルホン酸を有する共重合体が好ましく、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドがより好ましい。

【0089】

本発明の硫黄原子を有する樹脂を重合する際に用いられる含硫黄単量体量は、



0.01~20質量%の範囲が、帯電量と平均円形度を達成する上で好ましい。同様の理由により、0.05~10質量%の範囲がより好ましく、0.1~5質量%の範囲がさらに好ましい。

【0090】

単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p-n*-ブチルスチレン、*p-tert*-ブチルスチレン、*p-n*-ヘキシルスチレン、*p-n*-オクチルスチレン、*p-n*-ノニルスチレン、*p-n*-デシルスチレン、*p-n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0091】

多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0092】

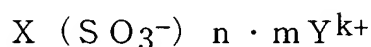
硫黄原子を有する樹脂において、硫黄原子を有する単量体と併用できる単量体としては、上述の如き単量体を用いることができるが、スチレン誘導体を単量体として含有していることが、より好ましい。

【0093】

硫黄原子を有する樹脂の製造方法は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、イオン重合等があるが、操作性などの面から溶液重合が好ましい。

【0094】

硫黄原子を有する樹脂のうち該スルホン酸基を有する重合体を構成する単量体としては、



(X: 前記重合性単量体に由来する重合体部位を表し、Y⁺: カウンターイオン

を表し、 k はカウンターイオンの価数であり、 m 及び n は整数であり、 $n = k \times m$ である。)

の如き構造を有する。カウンターイオンとしては、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンなどであることが好ましい。

【0095】

硫黄原子を有する樹脂において、スルホン酸基を有する重合体の酸価 ($m \text{ g K OH} / \text{g}$) は 3 乃至 50 が好ましい。より好ましくは 5 乃至 40 が良い。さらに好ましくは 10 乃至 30 が良い。

【0096】

酸価が 3 未満の場合には、十分な荷電制御作用が得られず、かつ環境特性に劣るようになってしまう。酸価が 50 を超える場合には、この様な重合体を含有する組成物を用いて、懸濁重合で粒子を造る場合、トナー粒子がいびつな形状を有する様になり、円形度が小さくなってしまい、含有する離型剤がトナー表面に現れ、現像性の低下をひき起こす。

【0097】

該硫黄原子を有する樹脂は、結着樹脂 100 質量部当り 0.05 乃至 20 質量部含有されていることが良い。好ましくは 0.1 乃至 10 質量部が良い。

【0098】

上記極性基含有単量体の含有量が 0.05 質量部未満の場合には、本発明で言及するような十分な荷電制御作用が得られにくく、20 質量部を超えると、平均円形度が低下し、現像性や転写性の低下を引き起こしやすい。

【0099】

トナー中の硫黄原子を有する樹脂の含有量は、キャピラリー電気泳動法などを用いて測定することができる。

【0100】

硫黄原子を有する樹脂は、重量平均分子量 (M_w) 2000 乃至 100000 であることが好ましい。重量平均分子量 (M_w) が 2000 未満の場合には、トナーの流動性が悪くなり、転写性が低下する。100000 を超える場合には、

単量体への溶解に時間がかかることに加え、顔料の分散性も悪くなり、トナーの着色力が低下してしまう。

【0101】

硫黄原子を有する樹脂は、ガラス転移点（ T_g ）が50乃至100℃であることが好ましい。ガラス転移点が50℃未満の場合には、トナーの流動性、保存性に劣り、さらに転写性も劣るようになる。ガラス転移点が100℃を超える場合には、トナー印字率の多い画像の時の定着性に劣る。

【0102】

硫黄原子を有する樹脂は、揮発分が0.01乃至2.0%であることが好ましい。揮発分を0.01%未満とするためには、揮発分除去工程が複雑になり、揮発分が2.0%を超える場合には、高温高湿下での帯電、特に放置後の帯電に関して劣る様になりやすい。該重合体揮発分は、高温（135℃）で1時間加熱したときに減少する重量の割合である。

【0103】

なお、硫黄原子を有する樹脂の分子量やガラス転移点の測定に際して、トナーから該樹脂の抽出を行う場合には、特に抽出の方法は制限されるものではなく、任意の方法で行える。

【0104】

本発明のトナーは、良好な定着画像を得るために、結着樹脂100質量部に対して0.5～50重量部の離型剤を含有することが好ましい。離型剤としては、例えば、各種のワックス等が例示できる。

【0105】

本発明に係わるトナーに使用可能な離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシュートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などである。これらの誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、

ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられる。これらのワックスの中では、示差熱分析における吸熱ピークが40℃～110℃であるものが好ましく、更には45℃～90℃であるものが好ましい。

【0106】

離型剤を使用する際の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して0.5～50質量部の範囲が好ましい。含有量が0.5質量部未満では低温オフセット抑制効果に乏しく、50質量部を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の低下や画像特性の低下につながる。

【0107】

ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418-8」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0108】

また、硫黄原子を有する樹脂のガラス転移温度(T_g)は、2度目の昇温時のDSCカーブより、吸熱ピーク前の基線と吸熱ピーク後の基線の中線と、立ち上がり曲線での交点の温度を T_g とした。

【0109】

本発明のトナーは、着色力を付与するために着色剤を必須成分として含有する。本発明に好ましく使用される有機顔料または染料として以下のものが挙げられる。

【0110】

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1, C. I. ピグメントブルー7

、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 1、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 15 : 4、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントブルー 62、C. I. ピグメントブルー 66 等が挙げられる。

【0111】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド 2、C. I. ピグメントレッド 3、C. I. ピグメントレッド 5、C. I. ピグメントレッド 6、C. I. ピグメントレッド 7、C. I. ピグメントバイオレット 19、C. I. ピグメントレッド 23、C. I. ピグメントレッド 48 : 2、C. I. ピグメントレッド 48 : 3、C. I. ピグメントレッド 48 : 4、C. I. ピグメントレッド 57 : 1、C. I. ピグメントレッド 81 : 1、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ピグメントレッド 144、C. I. ピグメントレッド 146、C. I. ピグメントレッド 150、C. I. ピグメントレッド 166、C. I. ピグメントレッド 169、C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 184、C. I. ピグメントレッド 185、C. I. ピグメントレッド 202、C. I. ピグメントレッド 206、C. I. ピグメントレッド 220、C. I. ピグメントレッド 221、C. I. ピグメントレッド 254 等が挙げられる。

【0112】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 13、C. I. ピグメントイエロー 14、C. I. ピグメントイエロー 15、C. I. ピグメントイエロー 17、C. I. ピグメントイエロー 62、C. I. ピグメントイエロー 74、C. I. ピグメントイエロー 83、C. I. ピグメントイエロー 93、C. I.

ピグメントイエロー 94, C. I. ピグメントイエロー 95, C. I. ピグメントイエロー 97, C. I. ピグメントイエロー 109, C. I. ピグメントイエロー 110, C. I. ピグメントイエロー 111, C. I. ピグメントイエロー 120, C. I. ピグメントイエロー 127, C. I. ピグメントイエロー 128, C. I. ピグメントイエロー 129, C. I. ピグメントイエロー 147, C. I. ピグメントイエロー 151, C. I. ピグメントイエロー 154, C. I. ピグメントイエロー 168, C. I. ピグメントイエロー 174, C. I. ピグメントイエロー 175, C. I. ピグメントイエロー 176, C. I. ピグメントイエロー 180, C. I. ピグメントイエロー 181, C. I. ピグメントイエロー 191, C. I. ピグメントイエロー 194 等が挙げられる。

【0113】

これらの着色剤は、単独又は混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OH P 透明性、トナーへの分散性の点から選択される。

【0114】

該着色剤の添加量は、結着樹脂 100 質量部に対し 1～20 質量部添加して用いられる。

【0115】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、上記イエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0116】

黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂 100 質量部に対し 30～200 質量部添加して用いられる。

【0117】

磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素などの元素を含む金属酸化物などがある。中でも四三酸化鉄、 γ -酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。また、トナー帯電性コントロールの観点から珪素元素またはアルミニウム元素等、他の金属元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法による BET 比表面積が 2～3

$0\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $3\sim 28\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、更にモース硬度が $5\sim 7$ の磁性粉が好ましい。

【0118】

磁性体の形状としては、8面体、6面体、球体、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球体、不定型等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては $0.05\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.1\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、さらには $0.1\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0119】

本発明においては重合法を用いてトナーを得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。

【0120】

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等で処理を行っても良い。

【0121】

本発明のトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。しかしながら、本発明のトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0122】

次に本発明のトナーの懸濁重合法による製造方法を説明する。

【0123】

本発明のトナーを懸濁重合法で製造する場合、使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【0124】

重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類；その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0125】

これらの単量体は単独、または併用できる。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの単量体と併用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0126】

本発明に係わる重合トナーの製造においては、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。

【0127】

例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、グリシジル基、ニトリル基等、親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合

体あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む樹脂をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。

【0128】

また、材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体系中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

【0129】

これら樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1～20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

【0130】

さらに、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

【0131】

本発明に係わる重合トナーの製造において使用される重合開始剤としては、重合反応時に半減期 0.5～30 時間であるものを、重合性単量体 100 質量部に対し 0.5～20 質量部の添加量で重合反応を行うと、分子量 1 万～10 万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。重合開始剤例としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0132】

本発明に係わる重合トナーを製造する際は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、結着樹脂 100 質量部に対して、0.001～15 質量部である。架橋剤としてはジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0133】

本発明に関わる重合トナーを製造する際は、分子量調整剤を使用することができる。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類； α -メチルスチレンダイマーなどを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体 100 質量部に対して、

通常、0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いられる。

【0134】

本発明に関わる重合トナーの製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に、スルホン酸基を有する重合体、磁性粉体、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、高分子重合体、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機によって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

【0135】

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0136】

本発明に係わる重合トナーを製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機あるいは無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

【0137】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～20質量部を単独で使用しても良く、粒度分布を調整する目的で0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0138】

無機分散剤は、重合終了後、酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことができる。

【0139】

前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げることは可能である。重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、無機微粉体を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットしてもよい。

【0140】

本発明のトナーを粉砕法により製造する場合は、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、本発明に係るエーテル化合物、着色剤、場合によってスルホン酸基を有する樹脂、磁性粉体、離型剤、荷電制御剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に磁性粉体等の他のトナー材料を分散又は溶解せしめ、冷却固化し、粉砕し、その後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子を得、必要に応じて微粉体等を添加混合することによって本発明のトナーを得ることができる。分級及び表面処理の順序はどちらが先でも

よい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。粉碎工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いた方法により行うことができる。本発明に係わる特定の円形度を有するトナーを得るためには、さらに熱をかけて粉碎したり、あるいは補助的に機械的衝撃を加える処理をすることが好ましい。また、微粉碎（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法や熱気流中を通過させる方法などを用いても良い。

【0141】

機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法、また、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力・摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

【0142】

機械的衝撃法を用いる場合においては、処理温度をトナーのガラス転移点 T_g 付近の温度 ($T_g \pm 10^\circ\text{C}$) を加える熱機械的衝撃が、凝集防止や生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移点 $T_g \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うことが、転写効率を向上させるのに特に有効である。

【0143】

さらにまた、本発明のトナーは、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造する方法でも製造が可能である。

【0144】

本発明のトナーを粉碎法により製造する場合の結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナ

フタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが単独或いは混合して使用できる。特に、スチレン系共重合体及びポリエステル樹脂が現像特性や定着性等の点で好ましい。

【0145】

本発明のトナーは、流動性向上剤として平均一次粒径4～80nmの無機微粉体が、トナー全体に対し0.1～4質量%添加されていることが好ましい。無機微粉体は、トナーの流動性改良及び帯電均一化等のために添加される。また、無機微粉体を疎水化处理などの処理を施すことによって、帯電特性や環境安定性を更にの向上させることもできる。

【0146】

無機微粉体の平均一次粒径が80nmよりも大きい場合、十分にトナーの流動性を改善することができず、またトナー粒子への付着が不均一になり易く、低湿下での摩擦帯電性の不均一化につながるため、カブリの増大、画像濃度の低下あるいは耐久性の低下等の問題が生じやすくなる。無機微粉体の平均一次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粒子の凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動

し易くなり、この凝集体が現像されてしまったり、像担持体或いはトナー担持体等を傷つけたりすることによって画像欠陥が生じ易くなる。トナー粒子の帯電量分布をより均一とするためには、無機微粉体の平均一次粒径は6～35 nmであることがより好ましい。

【0147】

無機微粉体の平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉体の一次粒子を100個以上測定し、個数平均粒径を求めることで測定法できる。

【0148】

また、無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

【0149】

本発明のトナーに添加する無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、またはそれらの複酸化物などが使用できる。

【0150】

例えば、シリカとしてはケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0151】

平均一次粒径が4～80 nmの無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して0.1～4.0質量部であることが好ましく、添加量が0.1質量部未満ではその効果が十分ではなく、4.0質量部を超えると定着性が低下する傾

向にある。

【 0 1 5 2 】

無機微粉体は、疎水化处理されたものであることが高湿環境下での特性を向上させる点から好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が著しく低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【 0 1 5 3 】

疎水化处理の処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

【 0 1 5 4 】

その中でも、シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉体を疎水化处理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理したものが高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、選択現像を抑制する上で好ましい。

【 0 1 5 5 】

無機微粉体の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行い表面の活性水素基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することができる。シリル化剤の使用量としては、無機微粉体 1 0 0 質量部に対し 5 ～ 5 0 質量部が好ましい。5 質量部未満では無機微粒子表面の活性水素基を消失させるのに十分でなく、5 0 質量部を超えると余分なシリル化剤どうしの反応で生成するシロキサン化合物が糊の役割となって無機微粒子どうしの凝集が起こり、画像欠陥を生じ易くなる。

【 0 1 5 6 】

上記シリコンオイルは、2 5 ℃における粘度が 1 0 ～ 2 0 0 , 0 0 0 mm²/s のものが、さらには 3 , 0 0 0 ～ 8 0 , 0 0 0 mm²/s のものが好ましい。1 0 mm²/s 未満では、無機微粉体に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。2 0 0 , 0 0 0 mm²/s を超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

【0157】

シリコンオイルの処理方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、無機微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉体の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0158】

シリコンオイルの処理量は無機微粉体 100 質量部に対し 1～23 質量部、好ましくは 5～20 質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとやはり無機微粒子の凝集が起こりやすい。

【0159】

本発明のトナーには、クリーニング性向上等の目的で、一次粒径 30 nm を超える（好ましくは BET 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）ことが好ましく、より好ましくは一次粒径 50 nm 以上（好ましくは BET 比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することが好ましい。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0160】

本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；ケーキング防止剤；また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0161】

本発明において、無機微粉体の遊離率は 0.05～10.00% であることが好ましく、より好ましくは 0.10～5.00% である。

【0162】

本発明者らが検討を行ったところ、無機微粉体の遊離率が0.05%より少ないと耐久時、特に高温高湿下で、カブリの増大、がさつきが生じやすい。一般に、高温環境下では規制部材等のストレスにより外添材の埋め込みが起りやすく、多数枚印刷後ではトナーの流動性は初期に比べ劣るものとなってしまう、上記の問題が生じてしまうと考えられる。しかしながら、無機微粉体の遊離率が0.05%以上であるところのような問題は生じにくい。これは、ある程度無機微粉体が遊離した状態で存在すると、トナーの流動性が良好となる為に、耐久による埋め込みが生じにくくなると共に、ストレスによりトナー粒子に付着している無機微粉体の埋め込みが生じてても、遊離の無機微粉体がトナー粒子表面に付着することによりトナーの流動性の低下が少なくなる為であると考えている。

【0163】

一方、無機微粉体の遊離率が10.00%より多いと遊離の無機微粉体が帯電規制部材を汚染し、カブリの増大を生じ好ましくない。5.00%以下であれば、前述の弊害はより軽減され、3.00%以下であれば、前述の弊害はさらに軽減される。また、このような状態ではトナーの帯電均一性も損なわれ、クリーニング不良が発生しやすくなる。

【0164】

無機微粉体、例えばシリカの遊離率は、トナーをプラズマへ導入し、このときの発光スペクトルから測定することができる。この場合では遊離率とは、結着樹脂の構成元素である炭素原子の発光と、ケイ素原子の発光の同時性から次式により定義される値である。

【0165】

【数3】

シリカの遊離率(%) =

$$100 \times \frac{\text{けい素原子のみの発光回数}}{(\text{炭素元素と同時に発光したけい素原子の発光回数} + \text{けい素原子のみの発光回数})}$$

【0166】

ここで、「同時に発光」とは、炭素原子の発光から2.6 msec以内に発光した無機元素（シリカの場合は、ケイ素原子）の発光を同時発光とし、それ以降の無機元素の発光は無機元素のみの発光とする。

【0167】

本発明では、炭素原子と無機元素が同時発光ということは、トナー粒子が無機微粉体を含有していることを意味し、無機元素のみの発光は、無機微粉体がトナー粒子から遊離していることを意味すると言い換えることも可能である。

【0168】

上記の無機微粉体の遊離率は、Japan Hardcopy 97 論文集の 65～68 ページに記載の原理に基づいて測定することができ、このような測定を行う場合には、例えばパーティクルアナライザー（PT1000：横河電機（株）製）が好ましくは用いられる。具体的には、該装置はトナー等の微粒子を一個ずつプラズマへ導入し、微粒子の発光スペクトルから発光物の元素、粒子数、粒子の粒径を知ることが出来る。

【0169】

上記測定装置を用いる具体的な測定方法をシリカの場合について、以下に説明する。0.1%酸素含有のヘリウムガスを用い、23℃湿度60%の環境にて測定を行い、トナーサンプルは同環境下にて1晩放置し、調湿したものを測定に用いる。また、チャンネル1で炭素原子（測定波長247.860nm、Kファクターは推奨値を使用）、チャンネル2でケイ素原子（測定波長288.160nm、Kファクターは推奨値を使用）を測定し、一回のスキャンで炭素原子の発光数が1000～1400個となるようにサンプリングを行い、炭素原子の発光数が総数で10000以上となるまでスキャンを繰り返し、発光数を積算する。この時、炭素元素の発光個数を縦軸に、炭素元素の三乗根電圧を横軸にとった分布において、該分布が極大を一つ有し、更に、谷が存在しない分布となるようにサンプリングし、測定を行う。そして、このデータを元に、全元素のノイズカットレベルを1.50Vとし、上記計算式を用い、ケイ素原子、即ちシリカの遊離率を算出する。

【0170】

本発明における無機微粉体の遊離率は、各無機元素に対して得られた遊離率の総和と定義する。

【0171】

本発明では、無機微粉体の遊離率は外添強度、外添剤の種類や量によって変化させることが可能である。即ち、外添強度を高くしたり、外添剤量を減らしたりすれば、遊離率が低下する。

【0172】

また、本発明では、該トナーの、水／メタノール濡れ性試験において、透過率が低下し始める時のメタノール濃度（ C_S ）と透過率の低下が終了するときのメタノール濃度（ C_E ）から下記関係式を満たすことが好ましい。

$$3 \leq \{ (C_E) - (C_S) \} \leq 15$$

- ・ C_S ：透過率が低下し始めるときのメタノール体積%
- ・ C_E ：透過率の低下が終了するときのメタノール体積%

【0173】

この値が小さいと外添剤の付着状態が均一であることを示しているが、上記式の値が3未満であると均一に外添剤を付着させるために必要以上のストレスをトナー粒子に与えて、劣化させている可能性が高くなる。一方、上記式の値が15を超えると外添剤の付着状態が不均一であるということとなり、良好な帯電性が得られにくい。

【0174】

<トナーの水／メタノール疎水化度>

トナーの疎水化度（メタノールウェッタビリティ）における降下開始点は、粉体濡れ性試験機（WET-100P、レスカ社製）を用いて測定する。100 mlのビーカーに純水（イオン交換水または市販の精製水）48 mlとメタノール12 mlを入れ、ふたをして超音波分散器などを用いて均一分散させる。トナー0.1 gを精秤して添加し、スターラーを毎分300回転で攪拌しながら、メタノールを0.8 ml/minで添加していく。水溶液にトナーが沈降、分散しはじめると溶液の透過度が低下するので、この時のメタノール／（メタノール＋水）の割合（%）を、トナー疎水化度の降下開始点とする。一定量以上のメタノール量になると、溶液の透過度の変化がなくなるので、この時のメタノール／（メタノール＋水）の割合（%）を、トナー疎水化度の降下終了点とする。

【0175】

次に、本発明のトナーを用いた画像形成について、図面を用いて説明する。

【0176】

本発明のトナーを適用することのできる画像形成方法における現像工程の条件としては、トナー担持体と静電潜像担持体である感光体表面とが接触していても非接触であっても良い。ここでは、接触している場合について説明する。

【0177】

トナー担持体としては弾性ローラーを用い、弾性ローラー表面等にトナーをコーティングし、これを感光体表面と接触させて現像する方法を用いることができる。弾性ローラーとしては、弾性層の硬度が A S K E R - C 硬度 3 0 ~ 6 0 度のものが好適に使用される。トナー担持体と感光体表面とを接触させて現像を行う場合には、トナーを介して感光体と感光体表面に対向する弾性ローラー間に働く電界によって現像が行われる。従って弾性ローラー表面あるいは、表面近傍が電位をもち、感光体表面とトナー担持表面の狭い間隙で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されており、そして感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に薄層の絶縁層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面に対向する側を絶縁性物質（樹脂）により被覆した樹脂被覆導電性スリーブあるいは、絶縁性スリーブで感光体に対向しない側に導電層を設けた構成も可能である。また、トナー担持体として剛体ローラーを用い、感光体をベルトのごときフレキシブルな物とした構成も可能である。トナー担持体の抵抗としては $10^2 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低い場合、例えば感光体の表面にピンホール等がある場合、過電流が流れる恐れがある。反対に $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも高い場合は、摩擦帯電によるトナーのチャージアップが起こりやすく、画像濃度の低下を招きやすい。

【0178】

トナー担持体の表面状態としては、その表面粗度 R_a (μm) を 0.2 ~ 3.0 となるように設定すると、高画質及び高耐久性を両立できる。該表面粗度 R_a はトナー搬送能力及びトナー帯電能力と相関する。該トナー担持体の表面粗度 R_a が 3.0 を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるほか

りか、トナーの帯電性が改善されないで画質の向上は望めない。3.0以下にすることでトナー担持体表面のトナーの搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなるため、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。一方、表面粗度 R_a が 0.2 よりも小さくなると、トナーコート量の制御が難しくなる。

【0179】

トナー担持体上のトナーコート量は、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2$ が好ましい。 0.1 mg/cm^2 よりも少ないと十分な画像濃度が得にくく、 1.5 mg/cm^2 よりも多くなると個々のトナー粒子全てを均一に摩擦帯電することが難しくなり、カブリが発生する要因となる。さらに、 $0.2 \sim 0.9 \text{ mg/cm}^2$ がより好ましい。本発明において、トナー担持体の表面粗度 R_a は、JIS 表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコード SE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ a として 2.5 mm の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものを言う。

【0180】

【数4】

$$R_a = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

【0181】

本発明の画像形成方法においては、トナー担持体は感光体の周速同方向に回転していてもよいし、逆方向に回転していてもよい。その回転が同方向である場合、トナー担持体の周速を感光体の周速に対し $1.05 \sim 3.0$ 倍となるように設定することが好ましい。

【0182】

トナー担持体の周速が、感光体の周速に対し 1.05 倍未満であると、感光体上のトナーの受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像品質が望めない。また

、周速比が3.0を超える場合には、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生・促進され、好ましくない。感光体としては、a-Si、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトが好適に使用される。

【0183】

OPC感光体における感光層は、電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層と電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。また、有機系感光層の結着樹脂は、特に限定されるものではないが、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性に優れ、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくいため好ましい。

【0184】

次に本発明のトナーを用いた画像形成について添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0185】

図1において、100は現像装置、109は感光体、105は紙などの被転写体、106は転写部材、107は定着用加圧ローラー、108は定着用加熱ローラー、110は感光体109に接触して直接帯電を行う一次帯電部材を示す。

【0186】

一次帯電部材110には、感光体109表面を一様に帯電するようにバイアス電源115が接続されている。

【0187】

現像装置100はトナー104を収容しており、感光体109と接触して矢印方向に回転するトナー担持体102を具備する。さらに、トナー量規制及び帯電付与のための現像ブレード101と、トナー104をトナー担持体102に付着させかつトナー担持体102との摩擦でトナーへの帯電付与を行うため矢印方向に回転する塗布ローラー103を備えている。トナー担持体102には現像バイアス電源117が接続されている。塗布ローラー103にも図示しないバイアス

電源が接続されており、負帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも負側に、正帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも正側に電圧が設定される。

【0188】

転写部材106には感光体109と反対極性の転写バイアス電源116が接続されている。

【0189】

ここで、感光体109とトナー担持体102の接触部分における回転方向の長さ、いわゆる現像ニップ幅は0.2～8.0mmが好ましい。0.2mm未満では現像量が不足して満足な画像濃度が得られず、転写残トナーの回収も不十分となる。8.0mmを超えてしまうと、トナーの供給量が過剰となり、カブリが生じやすく、また、感光体の摩耗が顕著となる。

【0190】

トナーのチャージアップが起こりやすく、画像濃度の低下を招きやすい。

【0191】

トナーコート量は現像ブレード101により制御されるが、この現像ブレード101はトナー層を介してトナー担持体102に接触している。この時の接触圧は、4.9～49N/m (5～50gf/cm) が好ましい範囲である。4.9N/mよりも小さいとトナーコート量の制御に加え均一な摩擦帯電も難しくなり、カブリが生じる原因となる。一方、49N/mよりも大きくなるとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形や現像ブレードあるいはトナー担持体へのトナーの融着等が発生しやすくなり、好ましくない。

【0192】

規制部材の自由端部は、好ましいNE長（現像ブレードのトナー担持体に対する当接部から自由端までの長さ）を与える範囲であればどのような形状でもよく、例えば断面形状が直線状のもの以外にも、先端近傍で屈曲したL字形状のものや、先端近傍が球状に膨らんだ形状のもの等が好適に用いられる。

【0193】

トナーコート量の規制部材としては、トナーを圧接塗布するための弾性ブレー

ド以外にも、剛性のある金属ブレード等を用いても良い。

【0 1 9 4】

弾性の規制部材には、所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体、ポリエチレンテレフタレートの如き合成樹脂弾性体、ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0 1 9 5】

また、弾性の規制部材とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当たるように貼り合わせたり、コーティング塗布したりしたものが好ましい。

【0 1 9 6】

更に、弾性の規制部材中に有機物や無機物を添加してもよく、溶融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウィスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0 1 9 7】

またさらに、規制部材に直流電場及び／または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

【0 1 9 8】

帯電部材としては、非接触式のコロナ帯電器と、ローラー等を用いる接触型の帯電部材がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のためには、接触方式のものが好ましく用いられる。

【0 1 9 9】

図1においては、接触型の帯電部材を用いている。

【0200】

図1で用いている一次帯電部材は、中心の芯金110bとその外周を形成した導電性弾性層110aとを基本構成とする帯電ローラーである。帯電ローラー110は、静電潜像担持体一面に押圧力を持って当接され、静電潜像担持体109の回転に伴い従動回転する。

【0201】

帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $4.9 \sim 490 \text{ N/m}$ ($5 \sim 500 \text{ gf/cm}$)で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを印加電圧として用いた時には、交流電圧 $= 0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数 $= 50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$ であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。尚、印加電圧として直流電圧のみを用いる場合の方が、ドラムの削れ量の観点より好ましい。この他の接触帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、非接触のコロナ帯電に比べて、高電圧が不必要であり、またオゾンの発生が低減するといった点で優れている。接触帯電手段としての帯電ローラーおよび帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0202】

尚、図1に記載の画像形成装置の説明として、接触帯電手段について述べたが、その他の構成の画像形成装置においても接触帯電手段を用いる場合には、同様の装置及び条件を用いることができる。

【0203】

一次帯電工程に次いで、発光素子からの露光123によって感光体109上に情報信号に応じた静電潜像を形成し、トナー担持体102と当接する位置においてトナーにより静電潜像を現像し可視像化する。さらに、本発明の画像形成方法において、特に感光体上にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能と

なる。該可視像は転写部材 106 により被転写体 105 に転写され、加熱ローラー 108 と加圧ローラー 107 の間を通過して定着され、定着画像を得る。なお、加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーを基本構成とする熱ローラー方式以外に、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式も用いられる。

【0204】

一方、転写されずに感光体 109 上に残った転写残トナーは、感光体 109 の表面に当接されるクリーニングブレードを有するクリーナー 138 で回収され、感光体 109 はクリーニングされる。

【0205】

次に、本発明のトナーを用いた画像形成方法及び装置ユニットに関して図面を用いて説明する。

【0206】

図2および図3には、本発明の画像形成方法を中間転写体を用いて多重トナー像を記録材に一括転写する画像形成装置の概略図を示す。

【0207】

潜像担持体としての感光体ドラム 1 の表面に、帯電部材としての帯電バイアス電圧が印加された回転可能な帯電ローラー 2 を回転させながら接触させて、感光体ドラム表面を均一に一次帯電し、露光手段としての光源装置 L より発せられたレーザー光 E により、感光体ドラム 1 上に第 1 の静電潜像を形成する。形成された第 1 の静電潜像は、回転可能なロータリーユニット 24 に設けられている第 1 の現像器としてブラック現像器 4 B k 中のブラックトナーにより現像され、ブラックトナー像を形成する。感光体ドラム 1 上に形成されたブラックトナー像は、中間転写ドラムの導電性支持体に印加される転写バイアス電圧の作用により、中間転写ドラム 5 上に静電的に一次転写される。次に、上記と同様にして感光体ドラム 1 の表面に第 2 の静電潜像を形成し、ロータリーユニット 24 を回転して、第 2 の現像器としてのイエロー現像器 4 Y 中のイエロートナーにより現像してイエロートナー像を形成し、ブラックトナー像が一次転写されている中間転写ドラ

ム 5 上にイエロートナー像を静電的に一次転写する。同様にして、第 3 の静電潜像及び第 4 の静電潜像をロータリーユニット 24 を回転して、第 3 の現像器としてのマゼンタ現像器 4 M 中のマゼンタトナー及び第 4 の現像器としてシアン現像器 4 C 中のシアントナーにより、順次現像及び一次転写を行って、中間転写ドラム 5 上に各色のトナー像をそれぞれ一次転写する。中間転写ドラム 5 上に一次転写された多重トナー像は、記録材 P を介して反対側に位置する第 2 の転写装置 8 からの転写バイアス電圧の作用により、記録材 P の上に静電的に一括に二次転写される。記録材 P 上に二次転写された多重トナー像は加熱ローラー及び加圧ローラーを有する定着装置 9 により記録材 P に加熱定着される。転写後に感光体ドラム 1 の表面上に残存する転写残トナーは、感光体ドラム 1 の表面に当接するクリーニングブレードを有するクリーナー 6 で回収され、感光体ドラム 1 はクリーニングされる。

【0208】

感光体ドラム 1 から中間転写ドラム 5 への一次転写は、第 1 の転写装置として中間転写ドラム 5 の導電性支持体に、図示しない電源より転写バイアスを印加することによって、トナー画像の転写が行われる。

【0209】

中間転写ドラム 5 は、剛体である導電性支持体 5 a と、表面を覆う弾性層 5 b よりなる。

【0210】

導電性支持体 5 a としては、アルミニウム、鉄、銅及びステンレス等の金属や合金、及びカーボンや金属粒子等を分散した導電性樹脂等を用いることができ、その形状としては円筒状や、円筒の中心に軸を貫通したもの、円筒の内部に補強を施したもの等が挙げられる。

【0211】

弾性層 5 b としては、特に制約されるものではないが、スチレンーブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、エチレンープロピレン共重合体、EPDM（エチレンプロピレンジエンの 3 元共重合体）、ニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム

、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム及びノルボルネンゴム等のエラストマーゴムが好適に用いられる。ポリオレフィン系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂およびこれらの共重合体や混合物を用いても良い。

【0212】

また、弾性層のさらに表面に、潤滑性、はつ水性の高い滑剤粉体を任意のバインダー中に分散した表面層を設けても良い。

【0213】

滑剤は特に制限はないが、各種フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素を結合したフッ化炭素及びポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニルデン (PVDF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 及びテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) 等のフッ素化合物、シリコン樹脂、シリコンゴム、シリコンエラストマー等のシリコン系化合物、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

【0214】

また、表面層のバインダー中に、抵抗を制御するために導電剤を適時添加しても良い。導電剤としては、各種の導電性無機粒子及びカーボンブラック、イオン系導電剤、導電性樹脂及び導電性粒子分散樹脂等が挙げられる。

【0215】

中間転写ドラム 5 上に形成された多重トナー像は、第 2 の転写装置 8 により記録材 P 上に一括に二次転写されるが、転写手段 8 としてはコロナ帯電器による非接触静電転写手段或いは転写ローラー及び転写ベルトを用いた接触静電転写手段が使用可能である。

【0216】

転写ローラーを用いる場合、中間転写ドラムの弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラーへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写

材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0217】

中間転写ドラム及び転写ローラーの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写ドラムは、10～40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラーの弾性層の硬度は、中間転写ドラムの弾性層の硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写ドラムへの転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写ドラムと転写ローラーの硬度が逆になると、転写ローラー側に凹部が形成され、中間転写ドラムへの転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0218】

定着装置9としては、加熱ローラー9aと加圧ローラー9bを有する熱ローラー一定着装置に替えて、記録材P上のトナー像に接するフィルムを加熱することにより、記録材P上のトナー像を加熱し、記録材Pに多重トナー像を加熱定着するフィルム加熱定着装置を用いることもできる。

【0219】

図2に示した画像形成装置が用いている中間転写体としての中間転写ドラムに代えて、中間転写ベルトを用いて多重トナー像を記録材に一括転写することも可能である。中間転写ベルトの構成について、図3に示す。

【0220】

感光ドラム1上に形成担持されたトナー画像は、感光ドラム1と中間転写ベルト10とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラー12から中間転写ベルト10に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写ベルト10の外周面に順次一次転写される。11は中間転写ベルト10を掛け渡すローラーである。

【0221】

感光ドラム1から中間転写ベルト10への第1～第4色のトナー画像の順次重畳転写のための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性で、バイアス電源14か

ら印加される。

【 0 2 2 2 】

感光ドラム 1 から中間転写ベルト 1 0 への第 1 ～第 3 色のトナー画像の一次転写工程において、二次転写ローラー 1 3 b 及びクリーニング用帯電部材 9 は中間転写ベルト 1 0 から離間することも可能である。

【 0 2 2 3 】

1 3 b は二次転写ローラーで、二次転写対向ローラー 1 3 a に対応し平行に軸受させて中間転写ベルト 1 0 の下面部に離間可能な状態に配設してある。

【 0 2 2 4 】

中間転写ベルト 1 0 上に転写された多色カラートナー画像の転写材 P への転写は、二次転写ローラー 1 3 b が中間転写ベルト 1 0 に当接されると共に、中間転写ベルト 1 0 と二次転写ローラー 1 3 b との当接ニップに所定のタイミングで転写材 P が給送され、二次転写バイアスがバイアス電源 1 6 から二次転写ローラー 1 3 b に印加される。この二次転写バイアスにより中間転写ベルト 1 0 から転写材 P へ多色カラートナー画像が二次転写される。

【 0 2 2 5 】

転写材 P への画像転写終了後、中間転写ベルト 1 0 にはクリーニング用帯電部材 9 が当接され、感光ドラム 1 とは逆極性のバイアスをバイアス電源 1 5 から印加することにより、転写材 P に転写されずに中間転写ベルト 1 0 上に残留しているトナー（転写残トナー）に感光ドラム 1 と逆極性の電荷が付与される。

【 0 2 2 6 】

前記転写残トナーは、感光ドラム 1 とのニップ部およびその近傍において感光ドラム 1 に静電的に転写されることにより、中間転写体がクリーニングされる。

【 0 2 2 7 】

中間転写ベルトは、ベルト形状の基層と基層の上に設けられる表面処理層よりなる。なお、表面処理層は複数の層により構成されていても良い。基層及び表面処理層には、ゴム、エラストマー、樹脂を使用することができる。

【 0 2 2 8 】

例えばゴム、エラストマーとしては、天然ゴム、イソプレングム、スチレンー

ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマー、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンゴム、ウレタンゴム、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム及び熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリエステル系及びフッ素樹脂系等）等からなる群より選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではない。

【0229】

また、樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂を使用することができる。これら樹脂の共重合体や混合物を用いても良い。

【0230】

基層としては、織布形状、不織布形状、糸状、フィルム形状をした芯体層の片面あるいは両面に、上述のゴム、エラストマー、樹脂を被覆、浸漬、噴霧したものを使用しても良い。

【0231】

芯体層を構成する材料は、特に限定されるものではないが、例えば綿、絹、麻及び羊毛等の天然繊維；キチン繊維、アルギン酸繊維及び再生セルロース繊維等の再生繊維；アセテート繊維等の半合成繊維；ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリアルキルパラオキシベンゾエート繊維、ポリアセタール繊維、アラミド繊維、ポリフロロエチレン繊維及びフェノール繊維等の合成繊維；炭素繊維、ガラス繊維及びボロン繊維等の無機繊維；鉄繊維及び銅繊維等の金属繊維からなる群より選ばれる 1 種あるいは 2 種以上を用いることができる。

【0232】

さらに、中間転写ベルトの抵抗値を調節するために基層および表面処理層中に

導電剤を添加しても良い。導電剤としては特に限定されるものではないが、例えば、カーボン、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化チタン等の金属酸化物、及び4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミン、含硼素高分子化合物及びポリピロール等の導電性高分子化合物等からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を用いることができる。

【0233】

また、中間転写ベルト表面の滑り性を上げ、転写性を向上するために必要に応じて滑剤を添加しても良い。滑剤としては、中間転写ドラムの弾性層に用いるものと同様の滑剤を用いることができる。

【0234】

次に、複数画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成方法について図4をもとに説明する。

【0235】

ここでは、第1、第2、第3および第4の画像形成部29a、29b、29c、29dが並設されており、各画像形成部はそれぞれ専用の静電潜像保持体、いわゆる感光ドラム19a、19b、19cおよび19dを具備している。

【0236】

感光ドラム19a乃至19dの外周側には、帯電手段30a、30b、30cおよび30d、潜像形成手段23a、23b、23cおよび23d、現像手段17a、17b、17cおよび17d、転写用放電手段24a、24b、24cおよび24d、ならびにクリーニング手段18a、18b、18cおよび18dが配置されている。

【0237】

このような構成にて、まず、第1画像形成部29aの感光ドラム19a上に潜像形成手段23aによって原稿画像における、例えばイエロー成分色の潜像が形成される。該潜像は現像手段17aのイエロートナーを有する現像剤で可視画像とされ、転写手段24aにて、転写材としての記録材Sに転写される。

【0238】

上記のようにイエロー画像が転写材 S に転写されている間に、第 2 画像形成部 29 b ではマゼンタ成分色の潜像が感光ドラム 19 b 上に形成され、続いて現像手段 17 b のマゼンタトナーを有する現像剤で可視画像とされる。この可視画像（マゼンタトナー像）は、上記の第 1 画像形成部 29 a での転写が終了した転写材 S が転写部 24 b に搬入されたときに、該転写材 S の所定位置に重ねて転写される。

【0239】

以下、上記と同様な方法により第 3、第 4 の画像形成部 29 c、29 d によってシアン色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の転写材 S に、シアン色、ブラック色を重ねて転写する。このような画像形成プロセスが終了した後、転写材 S は定着手段 22 に搬送され、転写材 S 上の画像を定着する。これによって転写材 S 上には多色画像が得られるのである。転写が終了した各感光ドラム 19 a、19 b、19 c および 19 d はクリーニング手段 18 a、18 b、18 c および 18 d により残留トナーを除去され、引き続き一連の画像形成プロセスが繰り返される。

【0240】

なお、上記画像形成装置では、転写材としての記録材 S の搬送のために、搬送ベルト 25 が用いられており、図 4 において、転写材 S は右側から左側へ搬送され、その搬送過程で、各画像形成部 29 a、29 b、29 c および 29 d における各転写手段 24 a、24 b、24 c および 24 d を通過し、転写をうける。

【0241】

この画像形成装置において、転写材を搬送する搬送手段として加工の容易性及び耐久性の観点からテترون（登録商標）繊維のメッシュを用いた搬送ベルトおよびポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂の如き薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが好ましく利用される。

【0242】

一般に、このような搬送ベルトは体積抵抗が高く、カラー画像形成において数回の転写を繰り返す過程で搬送ベルトの帯電量が増加してしまうため、均一な転



写を維持するためには各転写の都度、転写電流を順次増加させる必要があるが、本発明トナーは転写性が優れているので、転写を繰り返す毎に搬送手段の帯電が増しても、同じ転写電流で各転写におけるトナーの転写性を均一化でき、良質な高品位画像が得られる。

【0243】

転写材 S が第 4 画像形成部 29 d を通過すると、AC 電圧が除電器 20 に加えられ、転写材 S は除電され、ベルト 25 から分離され、その後、定着器 22 に入り、画像定着され、排出口 26 から排出される。

【0244】

図 5 は、中間転写ドラムを用い中間転写ドラム上に一次転写された 4 色のカラートナー画像を記録材に一括して二次転写する際の二次転写手段として、転写ベルトを用いた画像形成装置の説明図である。

【0245】

図 5 に示す装置システムにおいて、現像器 244-1、244-2、244-3、244-4 に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、感光体 241 に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体 241 上に形成される。感光体 241 は a-Se、CdS、ZnO₂、OPC、a-Si の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体 241 は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0246】

帯電工程では、中心の芯金 242b とその外周を形成した導電性弾性層 242a とを基本構成とする帯電ローラー 242 が用いられている。帯電ローラー 242 は、感光体 241 面に押圧力をもって圧接され、感光体 241 の回転に伴い従動回転する。帯電工程におけるプロセス条件は、前述の条件と同様の条件で行われる。

【0247】

感光体上のトナー像は、電圧（例えば、±0.1～±5kV）が印加されている中間転写ドラム 245 に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニングブ

レード 2 4 8 を有するクリーニング手段 2 4 9 でクリーニングされる。

【 0 2 4 8 】

中間転写ドラム 2 4 5 は、前述したものと同様の中間転写ドラムを用いることができる。

【 0 2 4 9 】

中間転写ドラム 2 4 5 は感光体 2 4 1 に対して並行に軸受けさせて感光体 2 4 1 の下面部に接触させて配設してあり、感光体 2 4 1 と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【 0 2 5 0 】

感光体 2 4 1 の面に形成担持された第 1 色のトナー像が、感光体 2 4 1 と中間転写ドラム 2 4 5 とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写ドラム 2 4 5 に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写ドラム 2 4 5 の外面に対して順次に中間転写されていく。

【 0 2 5 1 】

必要により、着脱自在なクリーニング手段 2 8 0 により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写ドラム 2 4 5 の表面がクリーニングされる。中間転写ドラム上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段 2 8 0 は、中間転写体表面から離される。

【 0 2 5 2 】

図 5 では中間転写ドラム 2 4 5 の下方には、転写ベルト 2 4 7 が配置されている。転写ベルト 2 4 7 は、中間転写ドラム 2 4 5 の軸に対して並行に配置された 2 本のローラー、すなわちバイアスローラー 2 4 7 a とテンションローラー 2 4 7 c に掛け渡されており、駆動手段（不図示）によって駆動される。転写ベルト 2 4 7 は、テンションローラー 2 4 7 c 側を中心にしてバイアスローラー 2 4 7 a 側が矢印方向に移動可能に構成されていることにより、中間転写ドラム 2 4 5 に対して下方から矢印方向に接離することができる。バイアスローラー 2 4 7 a には、二次転写バイアス源 2 4 7 d によって所望の二次転写バイアスが印加されており、一方、テンションローラー 2 4 7 c は接地されている。

【 0 2 5 3 】

次に、転写ベルト 247 であるが、本実施の形態では、カーボンを分散させた熱硬化性ウレタンエラストマー層（厚さ約 $300\ \mu\text{m}$ 、体積抵抗率 $10^8 \sim 10^{12}\ \Omega \cdot \text{cm}$ （1 kV 印加時））の上に、フッ素ゴム層（厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、体積抵抗率 $10^{15}\ \Omega \cdot \text{cm}$ （1 kV 印加時））を重ねたゴムベルトを用いた。その外径寸法は周長 $80 \times$ 幅 $300\ \text{mm}$ のチューブ形状である。

【0254】

上述の転写ベルト 247 は、前述のバイアスローラー 247 a とテンションローラー 247 c によって約 5% 延ばす張力印加がなされていてもよい。

【0255】

転写ベルト 247 は中間転写ドラム 245 と等速度或いは周速度に差をつけて回転させる。転写材 246 は中間転写ドラム 245 と転写ベルト 247 との間に搬送されると同時に、転写ベルト 247 にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを二次転写バイアス源 247 d から印加することによって、中間転写ドラム 245 上のトナー像が転写材 246 の表面側に転写される。

【0256】

バイアスローラーの材質としては、帯電ローラーと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $4.9 \sim 490\ \text{N/m}$ （ $5 \sim 500\ \text{gf/cm}$ ）で、直流電圧が $\pm 0.2 \sim \pm 10\ \text{kV}$ である。

【0257】

例えば、バイアスローラー 247 a の導電性弾性層 247 a 1 はカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体（EPDM）等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金 247 a 2 には定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10\ \text{kV}$ が好ましい。

【0258】

次いで転写材 246 は、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵させた加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーとを基本構成とする定着器 281 へ搬送され、加熱ローラーと加圧ローラー間を通過することによ

てトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒーターにより定着する方法を用いても良い。

【0259】

【実施例】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0260】

(極性重合体1の製造例)

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250部、2-ブタノン150部及び2-プロパノール100部、モノマーとしてスチレン85部、アクリル酸2-エチルヘキシル11部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸4部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更にt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に5時間攪拌して重合を終了した。

【0261】

次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて $100\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎した。得られた極性重合体は T_g 約 75°C であった。得られた極性重合体を極性重合体1とする。得られた極性重合体は M_w 28000、 M_n 12000、 M_p 15000の分子量分布で、 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子社製EX-400:400MHz)で測定された組成は仕込み量どおりで、酸価は12.5であった。

【0262】

(実施例1)

先ず、下記の手順によって重合法トナーを作製した。60℃に加温したイオン交換水900部に、リン酸三カルシウム3部を添加し、TK式ホモミキサー(特

殊機化工業製)を用いて、10,000rpmにて攪拌し、水系媒体を作製した。

【0263】

また、下記の重合性単量体組成物をTK式ホモミキサー(特殊機化工業製)に投入し、60℃に加温した後、用いて、9,000rpmにて攪拌し、溶解、分散した。

- ・ スチレン 160部
- ・ n-ブチルアクリレート 40部
- ・ C. I. ピグメントブルー 15:3 14部
- ・ 極性重合体1 1.5部
- ・ ポリエステル樹脂 10部
(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、
Tg=65℃、Mw=10000、Mn=6000)
- ・ ステアリン酸ステアリルワックス(DSCのメインピーク60℃) 30部
- ・ ジビニルベンゼン 0.5部
- ・ ジ-tert-ブチルエーテル 0.04部

【0264】

これに重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0265】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、窒素雰囲気下において、TK式ホモミキサーを用いて8,000rpmで攪拌し、造粒した。

【0266】

その後、プロペラ式攪拌装置に移して攪拌しつつ、2時間かけて70℃に昇温し、更に4時間後、昇温速度40℃/hrで80℃まで昇温し、80℃で5時間反応を行い、重合体粒子を製造した。重合反応終了後、該粒子を含むスラリーを冷却し、スラリーの10倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してシアントナー粒子を得た。

【0267】

上記シアントナー粒子100部に対して、流動性向上剤として、シリコンオイルで処理され、トナー粒子と同極性に帯電する疎水性シリカ微粉体（1次粒子径：10nm、BET比表面積：170m²/g）1.5部をヘンシェルミキサー（三井三池社製）で5分間混合して本発明のトナー（1）を得た。

【0268】

トナー（1）の重量平均粒径および平均円形度を算出したところ、それぞれ6.8μmおよび0.985であった。

【0269】

また、トナー（1）に関して、ガスクロマトグラフィーによって、本発明に係るエーテル化合物の含有量を測定し、パーティクルアナライザーによって無機微粉体の遊離率を測定した。更に、ESCAによりトナー粒子表面の炭素元素と硫黄元素の含有量の比を求めた。表1にトナーの物性値を示す。

【0270】

トナー（1）を非磁性一成分系現像剤（1）とし、図6に示すような画像形成装置を用い、高温高湿度条件下（温度30℃、湿度80%RH）および低温低湿条件下（温度15℃、湿度10%RH）において画像評価を行った。画像形成装置について、以下に説明する。

【0271】

図6は、非磁性一成分接触現像方式の電子写真プロセスを利用した、1200dpiレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP-840）改造機の概略図である。本実施例では以下の（a）～（h）の部分を改造した装置を使用した。

【0272】

（a）装置の帯電方式をゴムローラーを当接して行う直接帯電とし、印加電圧を直流成分（-1200V）とした。

【0273】

（b）トナー担持体をカーボンブラックを分散したシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラー（直径16mm、硬度ASKER-C45度、抵抗10⁵Ω・cm）に変更し、感光体に当接した。

【0274】

(c) 該トナー担持体の回転周速は、感光体との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し 1 4 5 % となるように駆動した。

【 0 2 7 5 】

(d) 感光体を以下のものに変更した。

【 0 2 7 6 】

ここで用いる感光体としては A 1 シリンダーを基体としたもので、これに以下に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

- ・導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 1 5 μ m。
- ・下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚 0 . 6 μ m。
- ・電荷発生層：長波長域に吸収を持つチタニルフタロシアニン顔料をブチラル樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 0 . 6 μ m。
- ・電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量 2 万）に 8 : 1 0 の質量比で溶解したものを主体とする。膜厚 2 0 μ m。

【 0 2 7 7 】

(e) トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像器内に発泡ウレタンゴムからなる塗布ローラーを設け、該トナー担持体に当接させた。塗布ローラーには、約 - 5 5 0 V の電圧を印加する。

【 0 2 7 8 】

(f) 該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレードを用いた。

【 0 2 7 9 】

(g) 現像時の印加電圧を DC 成分（- 4 5 0 V）のみとした。

【 0 2 8 0 】

該画像形成装置に用いられるトナー担持体と同径、同硬度、同抵抗を有するゴムローラー表面に市販の塗料をごく薄く塗布し、画像形成装置を仮組みしたあと該ゴムローラーを取り外し、光学顕微鏡によりステンレスブレード表面を観察し、NE 長を測定した。NE 長は 1 . 0 5 mm であった。

【0 2 8 1】

これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう電子写真装置に以下のよう
に改造及びプロセス条件設定を行った。

【0 2 8 2】

改造された装置はローラー帯電器（直流のみを印加）を用い像担持体を一様に
帯電する。帯電に次いで、レーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像
を形成し、トナーにより可視画像とした後に、電圧を+700V印加したローラ
ーによりトナー像を転写材に転写するプロセスを持つ。

【0 2 8 3】

感光体帯電電位は、暗部電位を-600Vとし、明部電位を-150Vとした
。

【0 2 8 4】

以上の条件で、高温高湿環境（30℃，80%RH）および低温低湿環境（1
5℃，10%RH）の環境下にて2%の印字比率の画像を2枚間欠（すなわち、
2枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作で
トナーの劣化を促進させるモード）モードで5000枚までプリントアウトした
のちに、ドラム上のカブリ量を後述の方法で評価した。

【0 2 8 5】

さらに、画質の評価として画像濃度とカブリについても以下のように評価した
。

【0 2 8 6】

（1）画像濃度

通常の複写機用普通紙（75g/m²）の転写材を用いて、画出し試験におい
て初期と耐久評価終了時にベタ画像を出力し、その濃度を測定することにより評
価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」（マクベス社製）
を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。

- A：非常に良好 1. 40以上
B：良好 1. 35以上、1. 40未満
C：実用上問題なし 1. 00以上、1. 35未満

D: やや難あり 1. 00 未満

【0287】

(2) 画像カブリ

「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、耐久評価終了時の画像カブリを評価した。フィルターは、シアンの場合はアンバーライト、イエローの場合はブルー、マゼンタ及びブラックではグリーンフィルターを用いた。

A: 非常に良好 0. 5% 未満

B: 良好 0. 5% 以上 1. 0% 未満

C: 実用上問題なし 1. 0% 以上乃至 1. 5% 未満

D: やや難あり 1. 5% 以上

【0288】

(3) 感光体上の最大カブリ

帯電量分布の評価の目的で、現像時の印加電圧を変えることにより、バックコントラストを50~250Vまで変化させたときのベタ白画像印字中にドラムを強制的に停止させ、そのときのドラム上のカブリをマイラーテープにて採取し、それを白紙の紙上に貼り付けて、前述の項目(2)と同様にカブリ濃度(%)を測定したときの最大カブリ濃度(%)とマイラーテープのみを白紙上に貼り付けて測定したカブリ濃度(%)との差を感光体上の最大カブリと定義した。このときのカブリ濃度は、前述の項目(2)と同様に測定した。

A: 非常に良好 1. 0% 未満

B: 良好 1. 0% 以上 2. 0% 未満

C: 実用上問題なし 2. 0% 以上 5. 0% 未満

D: やや難あり 5. 0% 以上、あるいは明らかなクリーニング不良の発生が確認された場合

【0289】

(4) 帯電ローラーの汚染

遊離の外添剤による部材汚染の評価として、帯電ローラーの汚染状態を目視に

て評価した。

- A：非常に良好 全く汚染されていない
- B：良好 帯電ローラーの表面に外添剤の付着が確認されるが、
ハーフトーン画像上では確認できない。
- C：実用上問題なし 帯電ローラーの表面に外添剤の付着が確認され、ハーフト
ーン画像上で汚れに対応した画像不良が僅かに確認できる
が、ベタ白画像では確認できない。
- D：やや難あり 帯電ローラーの表面に外添剤の付着が確認され、ベタ白画
像においても汚れに対応した画像不良が確認できる。

【0290】

(実施例 2)

ジ-*t*-ブチルエーテルを添加せずに、重合開始剤として *t*-ブチルパーオキシ
シピバレート（パーブチル PV；日本油脂製）8部を用いる以外は、実施例 1 と
同様にしてトナー（2）を製造した。本実施例においても、重合中の反応により
ジ-*t*-ブチルエーテルが 350 ppm 生成していた。この化合物の同定は、マ
ススペクトルにて行った。

【0291】

トナー（2）の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に
示す。

【0292】

(実施例 3)

添加するエーテル化合物をイソブチル-*t*-ブチルエーテルに変える以外は、
実施例 1 と同様にしてトナー（3）を製造した。

【0293】

トナー（3）の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に
示す。

【0294】

(実施例 4)

添加するエーテル化合物をイソブチル-*t*-ブチルエーテルに変え、その添加

量を 0.006 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (4) を製造した。

【0295】

トナー (4) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0296】

(実施例 5)

添加するジ-*t*-ブチルエーテルの添加量を 0.003 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (5) を製造した。

【0297】

トナー (5) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

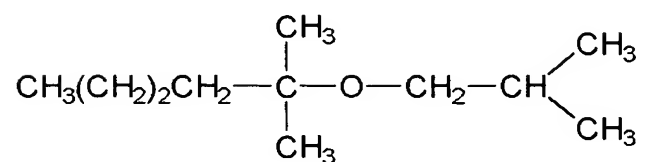
【0298】

(実施例 6)

添加するエーテル化合物をイソブチル-*t*-ヘプチルエーテルに変え、その添加量を 0.17 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (6) を製造した。

【0299】

【化 11】



【0300】

トナー (6) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0301】

(実施例 7)

添加するジ-*t*-ブチルエーテルの添加量を 0.23 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (7) を製造した。トナー (7) の物性を表 1 に、実施

例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

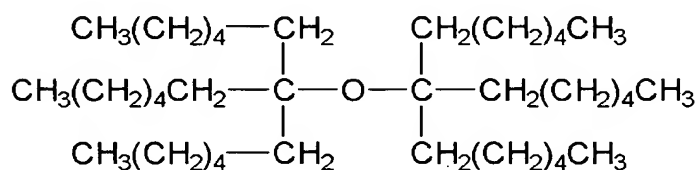
【0302】

(実施例 8)

添加するエーテル化合物を下記化学式の化合物に変え、その添加量を 0.20 部に変えてトナー (8) を製造する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (8) を製造した。

【0303】

【化 12】



【0304】

トナー (8) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0305】

(実施例 9)

初期の重合温度を 70℃ から 75℃ に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (9) を製造した。

【0306】

トナー (9) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0307】

(実施例 10)

- ・ スチレン／n-ブチルアクリレート共重合体 (質量比 78／22) 200 部
(Mn = 24300 Mw／Mn = 3.0)
- ・ C. I. ピグメントブルー 15 : 3 14 部
- ・ 極性重合体 1 1.5 部
- ・ ポリエステル樹脂 10 部
(プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、

$T_g = 65^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 10000$ 、 $M_n = 6000$)

- ・ステアリン酸ステアリルワックス (DSCのメインピーク 60°C) 10部
- ・ジ-*t*-ブチルエーテル 0.1部

上記材料をブレンダーにて混合し、 110°C に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミル衝突式ジェットミル(日本ニューマチック工業社製)で微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級して重量平均粒径 $11.2\ \mu\text{m}$ のトナー粒子 (10) を得た。

【0308】

次に、得られたトナー粒子 (10) 100部に対して、実施例1で使用した疎水性シリカ微粉体 1.2部を加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し、トナー (10) を得た。

【0309】

(実施例 11)

極性重合体1を添加しない以外は、実施例1と同様にしてトナー (11) を製造した。

【0310】

トナー (11) の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0311】

(実施例 12)

極性重合体1に替えてサリチル酸アルミニウム化合物 (ボントロンE-88: オリエント化学社製) を3部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー (12) を製造した。

【0312】

トナー (12) の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0313】

(実施例 13)

極性重合体1の添加量を 0.15部に変える以外は、実施例1と同様にしてト

ナー（13）を製造した。

【0314】

トナー（13）の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0315】

（実施例14）

極性重合体1の添加量を5部に変える以外は、実施例1と同様にしてトナー（14）を製造した。

【0316】

トナー（14）の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0317】

（実施例15）

外添剤としてシリカ微粉体に加えて、酸化チタン（平均粒径：40 nmのアナターゼ型）をさらに0.2部添加する以外は、実施例1と同様にしてトナー（15）を製造した。

【0318】

トナー（15）の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。ここでの無機微粉体の遊離率は、ケイ素原子とチタン原子から求められる遊離率から算出した。

【0319】

（実施例16）

外添剤としてシリカに加えて、酸化アルミニウム（平均粒径：40 nm）をさらに0.1部添加する以外は、実施例1と同様にしてトナー（16）を製造した。ここでの無機微粉体の遊離率は、ケイ素原子とアルミニウム原子から求められる遊離率から算出した。

【0320】

（実施例17）

外添剤のシリカ微粉体を平均一次粒径5 nmのシリカ微粉体に変え、更に添加

量を 1. 3 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (1 7) を製造した。
。

【0 3 2 1】

トナー (1 7) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0 3 2 2】

(実施例 1 8)

外添剤として実施例 1 で使用したシリカに加えて、粒径の大きいシリカ (平均粒径：6 0 n m) をさらに 0. 3 部添加する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (1 8) を製造した。

【0 3 2 3】

トナー (1 8) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0 3 2 4】

(実施例 1 9)

外添剤の混合時間を 2 分 3 0 秒にする以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (1 9) を製造した。

【0 3 2 5】

トナー (1 9) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0 3 2 6】

(実施例 2 0)

外添剤の混合時間を 1 分 1 5 秒にする以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (2 0) を製造した。

【0 3 2 7】

トナー (2 0) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0 3 2 8】

(実施例 2 1)

外添剤の混合時間を 1 分 15 秒にする以外は、実施例 15 と同様にしてトナー (21) を製造した。

【0329】

トナー (21) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0330】

(実施例 22)

外添剤の混合時間を 1 分 15 秒にする以外は、実施例 16 と同様にしてトナー (22) を製造した。

【0331】

トナー (22) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0332】

(実施例 23)

実施例 1 のシアントナー粒子 100 部に対して、流動性向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した後にシリコンオイルで処理した疎水性シリカ微粉体 (1 次粒子径: 10 nm、BET 比表面積: 160 m²/g) 1.5 部をヘンシェルミキサー (三井三池社製) で 5 分間混合してトナー (23) を得た。

【0333】

トナー (23) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0334】

(実施例 24)

実施例 1 のシアントナー粒子 100 部に対して、流動性向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体 (1 次粒子径: 10 nm、BET 比表面積: 180 m²/g) 1.5 部をヘンシェルミキサー (三井三池社製) で 5 分間混合してトナー (24) を得た。

【0335】

トナー (24) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2

に示す。

【0336】

(実施例 25)

流動性向上剤として、#200 (アエロジル社製) 1.5部を添加するように変更する以外は、実施例1と同様にしてトナー(25)を製造した。

【0337】

トナー(25)の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0338】

(実施例 26)

着色剤として、C. I. ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C. I. ピグメントイエロー17を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(26)を製造した。

【0339】

トナー(26)の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0340】

(実施例 27)

着色剤として、C. I. ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C. I. ピグメントレッド122を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(27)を製造した。

【0341】

トナー(27)の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0342】

(実施例 28)

着色剤として、C. I. ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、カーボンブラック (DBP吸油量 $42 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 、比表面積 $60 \text{ m}^2/\text{g}$) を16質量部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(28)を製造し

た。

【0 3 4 3】

トナー（28）の物性を表1に、実施例1と同様にして行った評価結果を表2に示す。

【0 3 4 4】

（比較例1）

ジ-*t*-ブチルエーテルを添加しない以外は、実施例20と同様にしてトナー（29）を製造した。

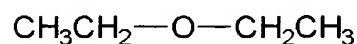
【0 3 4 5】

（比較例2）

ジ-*t*-ブチルエーテルをジエチルエーテルに変える以外は、実施例20と同様にてトナー（30）を製造した。

【0 3 4 6】

【化13】



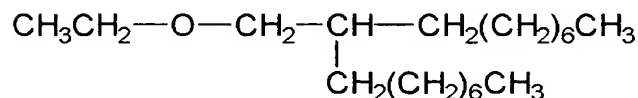
【0 3 4 7】

（比較例3）

ジ-*t*-ブチルエーテルをエチル-2-オクチルデシルエーテルに変える以外は、実施例20と同様にしてトナー（31）を製造した。

【0 3 4 8】

【化14】



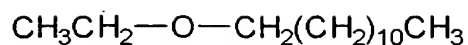
【0 3 4 9】

（比較例4）

ジ-*t*-ブチルエーテルをドデシル-エチルエーテルに変える以外は、実施例20と同様にしてトナー（32）を製造した。

【0 3 5 0】

【化 15】



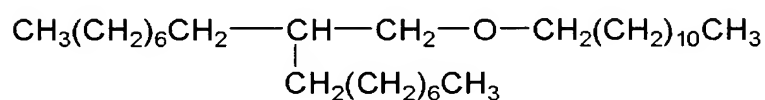
【0351】

(比較例 5)

ジ-*t*-ブチルエーテルをドデシル-2-オクチルデシルエーテルに変える以外は、実施例 20 と同様にしてトナー (33) を製造した。

【0352】

【化 16】



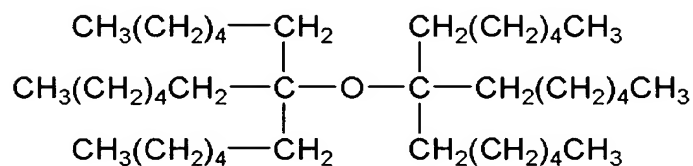
【0353】

(比較例 6)

添加するエーテル化合物を下記化学式の化合物に変え、その添加量を 0.52 部に変える以外は、実施例 20 と同様にしてトナー (34) を製造した。

【0354】

【化 17】



【0355】

トナー (32) の物性を表 1 に、実施例 1 と同様にして行った評価結果を表 2 に示す。

【0356】

【表 1】

	トナ	エーテル 化合物量 (ppm)	重量 平均粒径 (μm)	平均 円形度	モット 円形度	E/A	無機微粉体の 遊離率 (%)	$(C_E) - (C_S)$
実施例 1	(1)	150	6.8	0.985	1.00	0.0032	0.24	5
実施例 2	(2)	350	6.7	0.979	1.00	0.0031	0.25	5
実施例 3	(3)	150	6.8	0.985	1.00	0.0032	0.26	5
実施例 4	(4)	20	6.9	0.981	1.00	0.0034	0.16	5
実施例 5	(5)	8	6.9	0.979	1.00	0.0035	0.73	6
実施例 6	(6)	650	6.8	0.987	1.00	0.0030	0.63	6
実施例 7	(7)	900	6.9	0.987	1.00	0.0033	2.10	10
実施例 8	(8)	770	6.8	0.983	1.00	0.0032	2.05	18
実施例 9	(9)	160	9.0	0.950	1.00	0.0033	0.21	12
実施例 10	(10)	150	11.2	0.930	0.95	0.0018	0.31	51
実施例 11	(11)	150	6.6	0.979	1.00	—	0.23	10
実施例 12	(12)	150	7.0	0.984	1.00	—	0.14	8
実施例 13	(13)	150	6.5	0.981	1.00	0.0004	1.00	7
実施例 14	(14)	150	6.5	0.986	1.00	0.0054	3.88	7
実施例 15	(15)	150	6.5	0.982	1.00	0.0028	0.35	7
実施例 16	(16)	150	7.0	0.984	1.00	0.0030	0.49	7
実施例 17	(17)	150	6.8	0.980	1.00	0.0033	0.62	8
実施例 18	(18)	150	6.7	0.977	0.99	0.0030	0.89	8
実施例 19	(19)	150	6.6	0.985	0.99	0.0032	3.60	10
実施例 20	(20)	150	6.7	0.977	0.99	0.0034	7.80	15
実施例 21	(21)	150	6.5	0.982	1.00	0.0028	7.40	15
実施例 22	(22)	150	7.0	0.984	1.00	0.0030	7.10	15
実施例 23	(23)	150	7.0	0.983	0.99	0.0031	0.35	5
実施例 24	(24)	150	6.8	0.978	0.99	0.0035	0.33	6
実施例 25	(25)	150	6.8	0.982	0.99	0.0032	1.88	8
実施例 26	(26)	150	7.0	0.978	0.99	0.0028	0.79	5
実施例 27	(27)	150	6.7	0.978	0.99	0.0035	1.07	5
実施例 28	(28)	150	6.5	0.981	0.99	0.0028	0.28	5
比較例 1	(29)	—	6.9	0.980	1.00	0.0036	0.89	15
比較例 2	(30)	150	6.7	0.977	1.00	0.0029	0.92	13
比較例 3	(31)	150	6.6	0.977	1.00	0.0028	0.48	12
比較例 4	(32)	150	7.0	0.977	1.00	0.0033	0.22	13
比較例 5	(33)	150	6.6	0.980	0.98	0.0031	0.34	14
比較例 6	(34)	2000	6.8	0.981	1.00	0.0031	3.50	20

【0357】

【表 2】

	高温高湿環境				低温低湿環境			
	画像濃度	画像カブリ	感光体上 最大カブリ	帯電ローラー の汚染	画像濃度	画像カブリ	感光体上 最大カブリ	帯電ローラー の汚染
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 4	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 5	A	A	B	A	A	A	A	B
実施例 6	A	A	B	A	A	A	B	B
実施例 7	A	A	B	B	A	B	B	B
実施例 8	A	B	B	B	B	B	B	C
実施例 9	A	B	B	A	A	B	B	B
実施例 10	B	B	C	A	B	B	B	B
実施例 11	B	B	C	A	B	B	B	B
実施例 12	B	B	B	A	B	B	B	B
実施例 13	A	B	B	A	B	B	B	B
実施例 14	A	A	A	A	B	B	C	C
実施例 15	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 16	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 17	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 18	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 19	A	A	B	A	A	B	B	C
実施例 20	A	B	B	A	B	B	B	C
実施例 21	A	B	B	A	B	B	B	C
実施例 22	A	B	B	A	B	B	B	C
実施例 23	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 24	A	B	B	A	A	A	A	A
実施例 25	A	C	C	A	A	A	A	A
実施例 26	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 27	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 28	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	A	B	B	A	B	B	C	D
比較例 2	A	C	C	A	B	B	C	C
比較例 3	A	C	C	A	B	B	C	C
比較例 4	A	C	C	A	B	B	C	C
比較例 5	A	C	B	A	B	C	C	C
比較例 6	A	B	B	A	B	B	C	D

(実施例 29)

次に、フルカラーカラープリンター LBP 2510 にトナー (1) [実施例 1 で製造したシアントナー]、トナー (26) [実施例 26 で製造したイエロートナー]、トナー (27) [実施例 27 で製造したマゼンタトナー]、トナー (28) [実施例 28 で製造したブラックトナー] をそれぞれ対応するカートリッジに 150 g ずつ充填し、5000 枚のフルカラー画像評価を実施した。その結果を実施例 1 に準じて評価した。その結果を表 3 に示す。

【0358】

【表 3】

	高温高湿環境				低温低湿環境			
	画像濃度	画像カブリ	感光体上 最大カブリ	帯電ローラー の汚染	画像濃度	画像カブリ	感光体上 最大カブリ	帯電ローラーの 汚染
実施例 29	A	A	A	A	A	A	A	A

【0359】

【発明の効果】

本発明のトナーは、外添剤付着に起因する部材汚染が少なく、さらにトナーが使用される様々な環境の影響を受けることなく良好な現像性、高転写性を示し、高画質を長期に亘り維持することが可能である。

【0360】

また、フルカラープリンターにおいても同様の効果を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のトナーを適用できる画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 2】

中間転写ドラムを用いた画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 3】

中間転写ベルトの構成の一例を示す説明図である。

【図 4】

複数画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成方法の一例を示す概略図である。

【図 5】

複数画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 6】

実施例で用いた画像形成装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

100 現像装置

101 現像ブレード

- 1 0 2 トナー担持体
- 1 0 3 塗布ローラー
- 1 0 4 トナー
- 1 0 5 被転写体
- 1 0 6 転写部材
- 1 0 7 定着用加圧ローラー
- 1 0 8 定着用加熱ローラー
- 1 0 9 感光体
- 1 1 0 一次帯電部材
- 1 1 0 a 導電性弾性層
- 1 1 0 b 芯金
- 1 1 5 帯電バイアス電源
- 1 1 6 転写バイアス電源
- 1 1 7 現像バイアス電源
- 1 2 3 露光
- 1 3 8 クリーナー
- 2 4 1 感光体
- 2 4 2 帯電ローラー
- 2 4 2 a 導電性弾性層
- 2 4 2 b 芯金
- 2 4 3 潜像形成手段
- 2 4 4、2 4 4 - 1、2 4 4 - 2、2 4 4 - 3、2 4 4 - 4 現像装置
- 2 4 5 中間転写ドラム
- 2 4 5 a 弾性体層
- 2 4 5 b 導電性芯金
- 2 4 6 転写材
- 2 4 7 転写ベルト
- 2 4 7 a バイアスローラー
- 2 4 7 c テンションローラー

2 4 7 d 二次転写バイアス源

2 4 8 クリーニングブレード

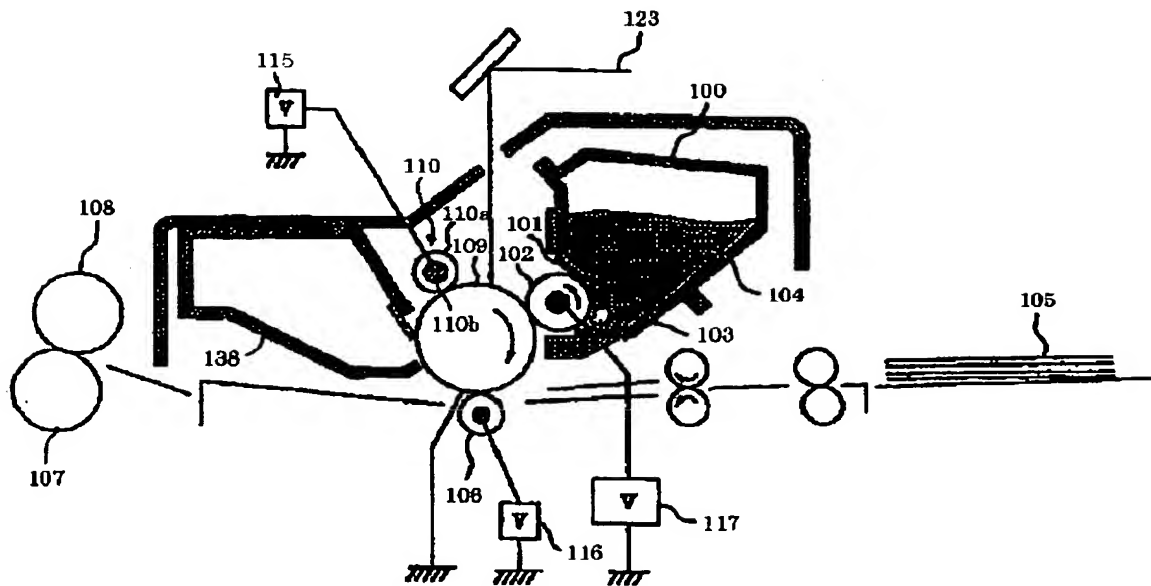
2 4 9、2 8 0 クリーニング手段

2 8 1 定着器

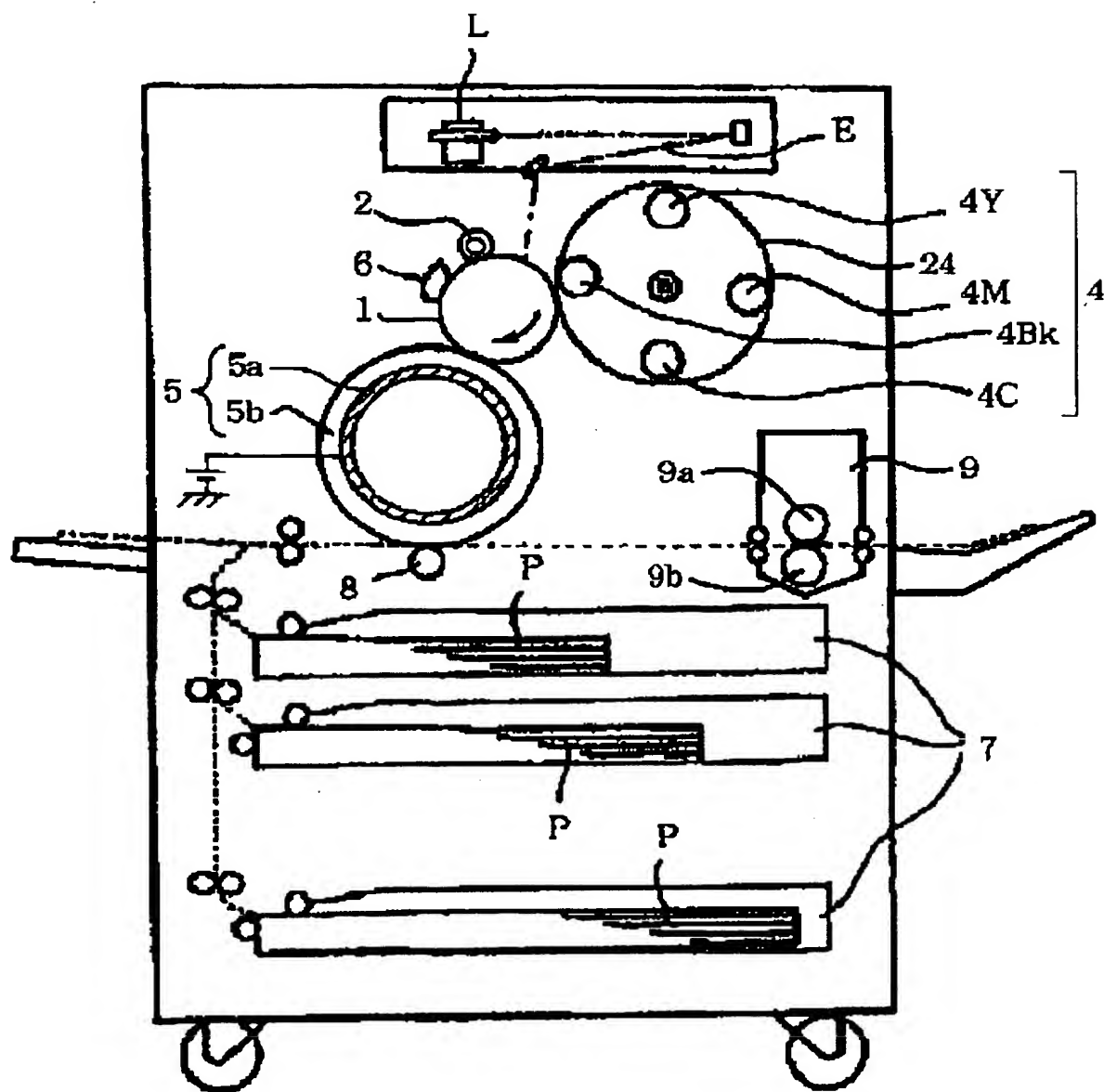
【書類名】

凶面

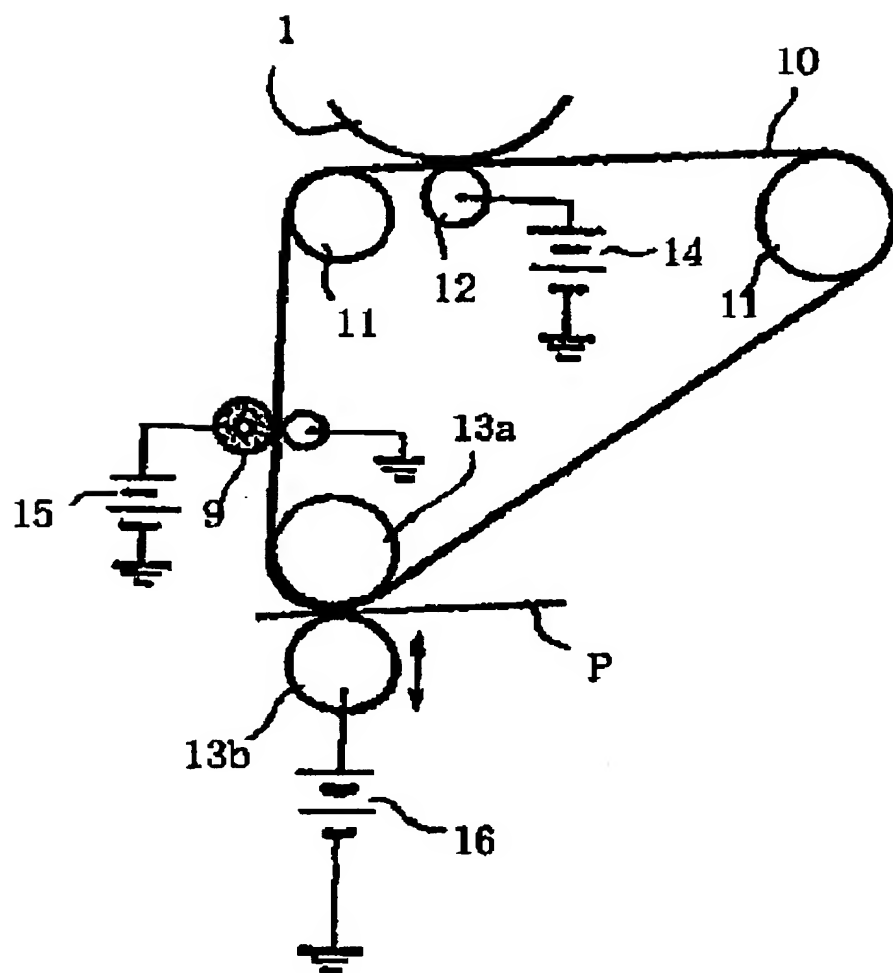
【図 1】



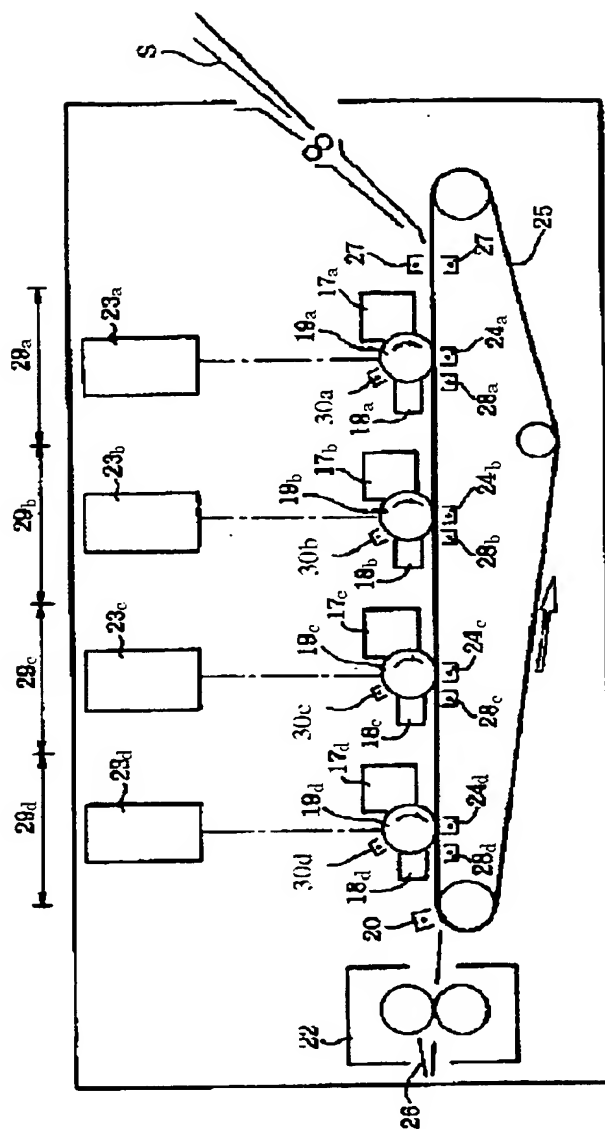
【図 2】



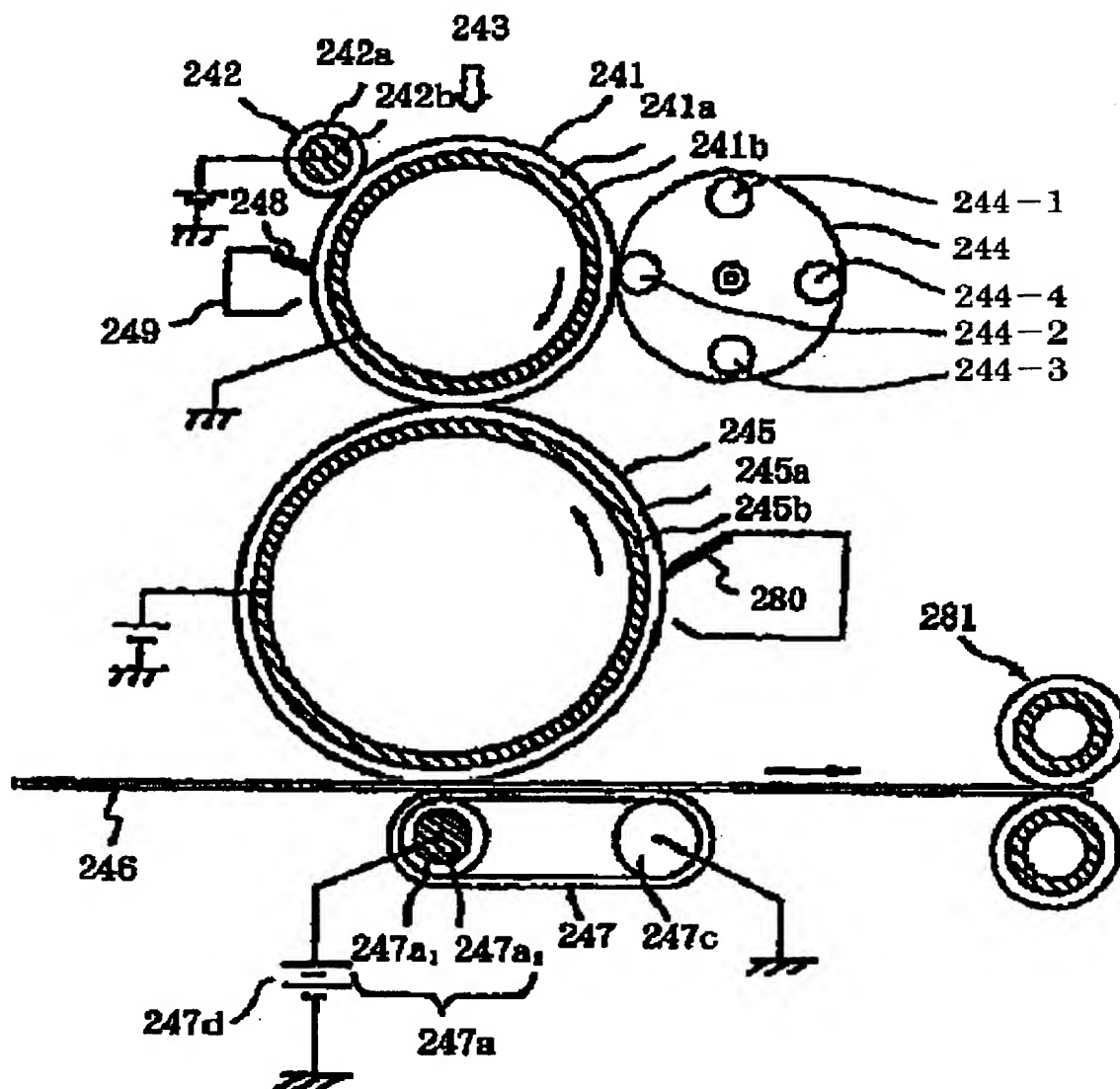
【図 3】



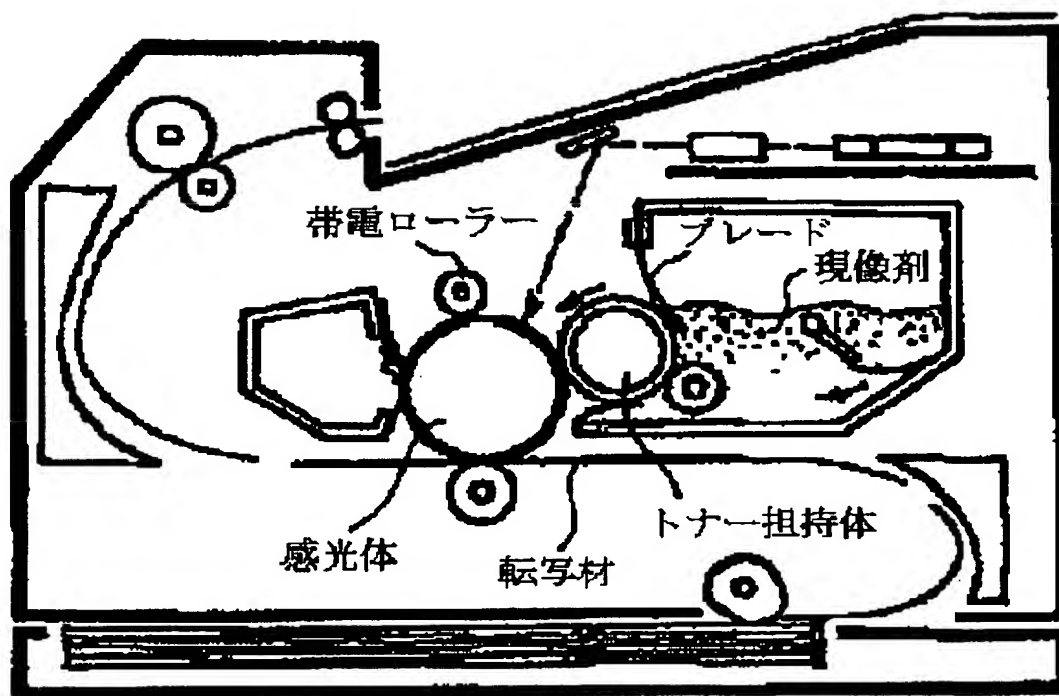
【図 4】



【図 5】



【図 6】



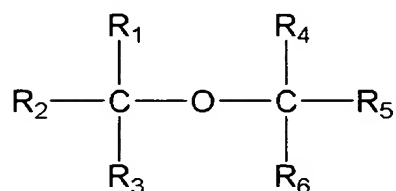
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外添剤付着に起因する部材汚染が少なく、さらに様々な環境の影響を受けることなく良好な現像性、高転写性を示し、高画質を長期に亘り維持することができるトナーを提供することにある。

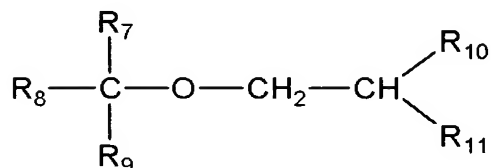
【解決手段】 結着樹脂、着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであって、下記構造式で示される化合物を少なくとも一種以上含有し、前記化合物の含有量が5～1000ppmであることを特徴とする。

【化 1】



(R₁~R₆は、炭素数1~6までのアルキル基であり、互いに同じであっても、異なっても良い。)

【化2】



(R₇～R₁₁は、炭素数1～6までのアルキル基であり、互いに同じであっても、異なっても良い。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 3 0 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社